



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

**Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido
de zinc obtenidas por el método de precipitación para
su aplicación en pintura esmalte comercial**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Pablo Andreé AQUINO GRANADOS

ASESOR

Efrain Oscar NINÁN MANGA

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Aquino, P. (2016). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

149

78



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA ✓

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA ✓

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

“Año de la consolidación del Mar de Grau”

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN (Presidente), el Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS (Miembro) y el Mg. EFRAÍN OSCAR NINÁN MANGA (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la TESIS, titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN PARA SU APLICACIÓN EN PINTURA ESMALTE COMERCIAL”**, después de SUSTENTADA Y APROBADA la TESIS elaborada por el Bachiller en Química: **PABLO ANDRÉE AQUINO GRANADOS**, para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

Dieciocho

(LETRA)

18
(NUMERO)

Ciudad Universitaria, 16 de diciembre del 2016. ✓

Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
PRESIDENTE

Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
MIEMBRO

Mg. EFRAÍN OSCAR NINÁN MANGA
ASESOR

Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
DIRECTOR (e) DE LA EP. DE QUÍMICA



La presente tesis fue financiada por INNOVATE PERÚ

CONVENIO N° 134-FINCyT-IA-2013

**Fue realizado en el laboratorio de Nanotecnología e Innovación
Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la
Universidad Nacional Mayor de San Marcos.**

DEDICATORIAS

En primer lugar a Dios, por cuidarme
en todo momento y permitir
escribir esta tesis.

A mis padres, Pedro y Soledad,
por dejarme decidir lo que
quiero ser y hacer

A mi hermano, Daniel
por acompañarme en
los momentos de estudio.

A mi familia,
por su cariño y su apoyo sincero

AGRADECIMIENTOS

El más profundo agradecimiento a mi asesor, Mg. Efrain Oscar Ninan Manga, por su guía, sus enseñanzas y su paciencia.

A mi co-asesora la Mg. Ana María Osorio y coordinadora general del proyecto N°134-IA-2013, por depositar su confianza en mí, por sus consejos, dedicación, su paciencia, por darme el apoyo cuando era necesario, y por su valiosa amistad.

Al Dr. Fernando Torres García y a su laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales de la sección de Ingeniería Mecánica- PUCP, un agradecimiento por su valioso apoyo en una etapa trascendental para la culminación de este proyecto y por su predisposición para aclarar mis dudas, sus sugerencias, sus aportes.

Al Dr. Omar Troncoso, por el tiempo que compartió amablemente conmigo para responder a todas mis preguntas durante la última etapa de interpretación de los resultados de los ensayos térmicos y por sus aportes para enriquecer este documento final de la tesis.

Al laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química – UNMSM por apoyarme en la síntesis y caracterización de las nanopartículas.

Al Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad de Complutense de Madrid – España por apoyarme con la caracterización de las nanopartículas de ZnO. En especial, al Dr. José Gonzales, por los permisos concedidos.

A los Fondos para la Innovación, Ciencia y Tecnología (FINCyT) por el financiamiento brindado y mediante al proyecto N°134-IA-2013 denominado “Caracterización y validación de nanomateriales industriales en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y su potencial aplicación en el mercado peruano”.

A mi familia por el amor que a diario me brindan, por apoyarme incondicionalmente, por ser la fuente de mis alegrías y por impulsarme a seguir adelante.

A todos mis amigos que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de este trabajo, por sus sugerencias, por sus consejos, por acompañarme en los momentos de tensión y también de calma.

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
I. INTRODUCCION.....	4
II. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivos Generales.....	6
2.2. Objetivos Específicos	6
III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
3.1. Antecedentes.	8
3.2. Métodos de Síntesis	11
3.2.1. Métodos de producción en seco	12
3.2.1.1 Síntesis mecánica	12
3.2.1.1.1 Mecanoquímica.....	13
3.2.1.2 Síntesis por fase gaseosa	13
3.2.1.2.1 Síntesis de combustión por flama	14
3.2.1.2.2 Condensación de vapor químico	14
3.2.2. Métodos de producción húmeda	15
3.2.2.1 Síntesis por Sonoquímica	15
3.2.2.2 Síntesis por Fluídos supercríticos	15
3.2.2.3 Solvothermal e Hidrothermal	16
3.2.2.4 Microondas.....	16
3.2.2.5 Técnicas Electroquímicas.....	17
3.2.2.6 Miniemulsión o Nanoemulsión.....	17
3.2.2.7 Sol-Gel	18
3.2.2.7.1 Precipitación (CP)	19
3.2.2.8 Química Verde.....	20
3.3. Métodos de Caraterización.....	21
3.3.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	21
3.3.2. Dispersión dinámica de luz (DLS)	22
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
3.3.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	29
3.3.6. Espectrofotometría UV-visible	31
3.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido(DSC)	32
3.4. Nanopartículas de óxido de zinc (NPs-ZnO).....	34
3.4.1. Estructura cristalina.....	34
3.4.2. Propiedades.....	35
3.5. Aplicaciones Tecnológicas.....	36
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
4.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc	39
4.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc	40
4.2.1. Difracción de Rayos-(XRD)	40
4.2.2. Dispersión dinámica de Luz (DLS).....	41
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	41
4.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	42
4.2.6. Espectrofotometría UV-visible	42
4.3. Tratamiento e incorporación de las nanopartículas de óxido de zinc	43
4.3.1. Tratamiento de las placas de acero	43
4.3.2. Incorporación de las nanopartículas	43
4.4. Evaluación de la incorporación de las nanopartículas en la pintura esmalte por FT-IR y GI-XRD..	43
4.4.1. Evaluación por FT-IR.....	43
4.4.2. Evaluación por Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante (GIXRD)	44
4.5. Ensayos térmicos del compuesto Pintura-Nanopartícula de óxido de zinc.....	44
4.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	44
4.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	45
4.6. Ensayos de corrosión empleando una solución de NaCl al 3,5%w	45
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
5.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc	46
5.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc.....	47
5.2.1. Difracción de Rayos-X (XRD).....	47

5.2.2. Dispersión dinámica de Luz (DLS)	48
5.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	51
5.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	52
5.2.6. Espectrofotometría UV-visible	52
5.3. Tratamiento e incorporación de las nanopartículas.....	54
5.4. Evaluación de la incorporación de las nanopartículas en la pintura esmalte por FT-IR y GI-XRD..	55
5.4.1. Evaluación por FT-IR.....	55
5.4.2. Evaluación por Difracción de Rayos –X de Incidencia Rasante(GIXRD)	57
5.5. Ensayos térmicos del compuesto Pintura-Nanopartícula de óxido de zinc.....	59
5.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	59
5.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	60
5.6. Ensayos de corrosión empleando una solución de NaCl al 3,5%w	62
VI. CONCLUSIONES.....	64
VII. RECOMENDACIONES	66
VIII.BIBLIOGRAFÍA	67
IX. ANEXOS	75

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas
NPs-ZnO	Nanopartículas de óxido de zinc
XRD	X-Ray Diffraction Difracción de Rayos X
DP	Diámetro o tamaño de cristalito
K	Constante de Scherrer
DLS	Dynamic Light Scattering Dispersión Dinámica de Luz
TEM	Transmission Electron Microscopy Microscopía Electrónica de Transmisión
SEM	Scanning electron microscopy Microscopía Electrónica de Barrido
SDD	Silicon Drift Detector Detector de Silicon Drift
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
UV-Vis	UV-Visible Spectroscopy Espectroscopía UV-Visible
GIXRD	Grating Incidence X-Ray Diffraction Difracción de Rayos –X de Incidencia Rasante
TGA	Thermogravimetric Analysis Análisis Termogravimétrico
DSC	Differential Scanning Calorimetry Calorimetría Diferencial de Barrido
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
BET	Brunauer, Emmett y Teller Surface Area Analysis Análisis de área superficial por Brunauer, Emmett y Teller
PL	Photoluminescence Fotoluminiscencia
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy Dispersión de Energía de Rayos X
PU	Poliuretano
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis

	Análisis Térmico Mecánico Dinámico
AFM	Atomic Force Microscopy Microscopía de Fuerza Atómica
MAPP	Maleic Anhydride Polypropylene Polipropileno Anhídrido Maléico
PVA	Polyvinyl acetate Polivinilacetato
CVC	Chemical Vapor Condensation Condensación de Vapor Químico
SCF	Supercritical fluids Fluidos supercríticos
QELS	Quasi Elastic Light Scattering Dispersión de luz Quasielastica
SEI	Second Electron Image Imagen de electrón secundario
BEI	Backscattering Electron Image Imagen de electrón retrodispersado
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Espectroscopía de energía dispersiva
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering Dispersión de rayos X a ángulos pequeños
QP	Químicamente Puro

LISTA DE TABLAS

	página
Tabla 1: Datos termodinámicos de la síntesis de NPs-ZnO	46
Tabla 2: Tamaño de cristalito determinado por XRD	47
Tabla 3: Tamaño hidrodinámico de las NPs-ZnO	49
Tabla 4: Datos obtenidos del espectro de la pintura y Pintura-NPs-ZnO	56
Tabla 5: Porcentaje en Transmitancia de la pintura y Pintura-NPs-ZnO	56
Tabla 6: Datos obtenidos del espectro de las NPs-ZnO	57
Tabla 7: Análisis de fases de Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante ($\theta = 0^\circ$), de la capa (pintura-0,5%wNPs NPs ZnO)	58
Tabla 8: Análisis de fases de Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante ($\theta = 5^\circ$), de la capa (pintura-0,5%wNPs NPs ZnO)	58
Tabla 9: Valores de la entalpía de curado de la pintura esmalte con 0,0; 0,1 y 0,5%W de NPs-ZnO obtenidas a partir termogramas de DSC.	61

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1: Representación esquemática de los procesos de fabricación de nanopartículas “de arriba hacia abajo” (método físico) y “de abajo hacia arriba” (método químico)	12
Figura 2: Difracción del Rayo incidente en los planos de la red cristalina	21
Figura 3: Espectro de Rayos X de las NPs-ZnO (Chakradhar R.P y Kumar D)	22
Figura 4: Esquema del funcionamiento del DLS	24
Figura 5: Histogramas de la distribución del tamaño de partículas de ZnO obtenida por DLS	25
Figura 6: Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM)	26
Figura 7: Imágenes SEM de las NPs-ZnO obtenidas a diferentes tratamientos térmicos: a) precursor, b) 250°C, c) 350°C, d) 450°C y e) 550°C	27
Figura 8: Diagrama del microscopio electrónico de transmisión (TEM)	28
Figura 9: Imagen MET de las NPs-ZnO (Becheri A y colaboradores)	29
Figura 10: Esquema de un espectrofotómetro de doble haz de radiación IR	30
Figura 11: Espectro infrarrojo de las NPs-ZnO. a) Como precipitado y b) calcinado a 550°C	30
Figura 12: Esquema de un espectrofotómetro UV-Vis de un haz (A) y doble haz (B)	31
Figura 13: Espectro de absorción UV-Visible de la solución de Nano-ZnO	32
Figura 14: Curvas termogravimétricas de las NPs-ZnO	33
Figura 15. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente	34
Figura 16. (a) Estructura cristalina del ZnO tipo Wurtzita que muestra la coordinación tetraédrica de los átomos de Zn y O. (b) celda unidad	35
Figura 17: Esquema de reacción de la síntesis de NPs-ZnO	46
Figura 18: Difractograma de rayos X de las NPs-ZnO	47

Figura 19: Histograma de la distribución del tamaño de partícula obtenida por DLS (a) distribución de la intensidad, (b) la distribución del volumen, (c) la distribución de número y (d) la función de correlación	48
Figura 20: Imágenes SEM de NPs-ZnO a baja (a) y alta resolución (b)	50
Figura 21: Espectro EDS tomado de una región (a) y análisis elemental de ZnO (b).	50
Figura 22: Imagen TEM de NPs-ZnO obtenidas por el método de precipitación (a) y de alta resolución de un plano de la estructura de wurtzita (b)	51
Figura 23: Espectro infrarrojo de las NPs-ZnO	52
Figura 24: Espectro UV-visible de las NPs-ZnO dispersas en agua desionizada	53
Figura 25: Superficie de las capas de pintura con NPs-ZnO dispersadas en proporciones: a) 0.1, b) 0.5, c)1, y d) 5%W	54
Figura 26: Espectro FTIR del compósito, NPs-ZnO dispersas en la pintura esmalte	56
Figura 27: Difractograma por incidencia rasante de la película (pintura-NPs ZnO) a un ángulo de incidencia de 0°.	58
Figura 28: Difractograma por incidencia rasante de la película (pintura-NPs ZnO) a un ángulo de incidencia de 5°.	58
Figura 29: Análisis termogravimétrico (TGA) de pintura, pintura con 0,1% NPs ZnO y pintura con 0,5% NPs ZnO	60
Figura 30: Termograma de la pintura esmalte, pintura con 0,1%NPs ZnO y pintura con 0,5%NPs ZnO empleando DSC.	61
Figura 31: Monitoreo del ensayo de corrosión de las placas recubiertas con pintura 0,0%, 0,1% y 0,5%W de NPs-ZnO	63

RESUMEN

La presente investigación tuvo por objetivo principal sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de zinc (NPs-ZnO) obtenido por el método de precipitación para posteriormente incorporarlas en pintura esmalte y evaluar el cambio de sus propiedades fisicoquímicas, a través del aumento de la resistencia a la corrosión, la disminución del tiempo de curado, la resistencia a la degradación, todo ello basado en su tamaño nanométrico. La síntesis de NPs-ZnO se realizó por el método de precipitación a 50°C, empleando como precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. La caracterización se realizó por difracción de rayos X (XRD), dispersión dinámica de Luz (DLS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía UV-visible. La incorporación de NPs-ZnO en la pintura se efectuó en porcentajes 0,1; 0,5; 1,0 y 5,0%w. La presencia de NPs-ZnO en el sustrato se realizó por FTIR y Difracción de Rayos – X de Incidencia Rasante (GIXRD). La evaluación del composito se llevó a cabo por ensayos térmicos, como análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), además se realizaron ensayos de corrosión empleando una solución salina de NaCl al 3,5%w. Los resultados muestran que se obtuvieron nanopartículas con un tamaño entre 80-100nm, con una estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita, morfología semiesférica, fotosensible a la luz UV-visible y con una fuerte absorción en el infrarrojo entre los 400-500 cm^{-1} . Las capas de pintura esmalte con incorporaciones de 0,1 y 0,5%w de nanopartículas presentan mejor aspecto superficial al ser aplicados sobre placas de acero. Además las nanopartículas se encuentran sobre la superficie de la capa de pintura. Las placas de acero recubiertos con el composito pintura-0,5%NPs-ZnO presentaron mejor resistencia a la corrosión frente a la pintura esmalte sin NPs-ZnO cuando fueron introducidos en solución salina por 45 días. Por otro lado se mejoró levemente la resistencia a la degradación térmica y se redujo la temperatura de curado en 9,4% y 5,0% respectivamente, con la incorporación de 0,5%w de nanopartículas. La metodología seguida para la incorporación

incluyendo la síntesis de NPs-ZnO servirán como potencial aplicación en superficies metálicas, principalmente para mejorar el tiempo de vida útil del material.

ABSTRACT

The main objective of this research was synthesize and characterize nanoparticles of zinc oxide (NPs-ZnO) produced by precipitation method to incorporate them in varnish paint and evaluate the change in their physicochemical properties, through increased corrosion resistance, reduced curing time, resistance to degradation, all based on the nanometric size. The synthesis of ZnO-NPs was performed by precipitation method at 50 °C, using $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ as a precursor. Characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS), electron microscopy transmission (TEM), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy. The addition of ZnO-NPs in painting was made in percentages 0.1; 0.5; 1,0 and 5,0% w. Presence of NPs-ZnO on the substrate by FTIR and grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) was performed. Composite evaluation was conducted as thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), thermal tests for corrosion tests also were performed using a saline solution of 3.5% NaCl w. The results show that nanoparticles were obtained with a size between 80-100nm, a type wurtzite hexagonal crystal structure, semi-spherical morphology, photosensitive UV-visible light and strong infrared absorption between 400-500 cm^{-1} . The layers of varnish paint with additions of 0,1 and 0,5%w of nanoparticles have better surface appearance, when they were applied on layers of steel. In addition the nanoparticles are on the surface of the paint layer. The steel layers coated with the composite (paint-0,5w%Nps-ZnO) presented better resistance to corrosion in compared with paint without Nps-ZnO, when they were introduced in to sal solution for 45 days. The resistance to thermal degradation was slightly improved and the curing temperature was reduced by 9,4% and 5,0% respectively. The methodology followed for the incorporation including the synthesis of Nps-ZnO will serve as potential application in steal surface, mainly to improve the useful life of the material.

I. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos son utilizados en nuestro medio en diferentes áreas, tal es el caso de las pinturas anticorrosivas, sin embargo debido a la baja eficiencia en barreras de protección frente a casos de corrosión, durabilidad, dureza, entre otros; generan grandes pérdidas económicas en los sectores involucrados, pero si bien el proceso de corrosión es inevitable al ser un proceso natural, lo que se pretende es controlar su velocidad, a partir de compuestos a nivel nanométrico que permitan retrasar su efecto en el material¹⁻².

La aplicación de las nanopartículas a los recubrimientos ha sido objeto de varios estudios dirigidos a la producción de pinturas con diferente composición química y con diferentes aplicaciones³.

Las nanopartículas de óxido de zinc (NPs-ZnO) pueden presentar diferentes comportamientos a causa de una mayor energía superficial, una elevada área superficial y gran energía de banda prohibida, E_g^4 , lo cual les permite tener amplias aplicaciones en diferentes áreas como optoelectrónica, cosméticos, textil⁵, catalizadores, cerámicos, películas finas⁶, sensores de gas, aditivos de caucho, pigmentos⁷, varistores y transductores⁸.

Varios métodos generalmente adoptadas para la preparación de NPs -ZnO son el método sol-gel⁹, síntesis por precipitación¹⁰⁻¹³, la síntesis química húmeda y química verde¹⁴, método hidrotermal¹⁵, síntesis por microondas¹⁶ y síntesis sonoquímica¹⁷.

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de NPs-ZnO obtenidas a través del método de precipitación, empleando como precursor $Zn(CH_3COO)_2$ en medio acuoso y a una temperatura de 50°C. Las nanopartículas fueron caracterizadas, para evaluar su composición química a través de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), absorción característica por espectroscopía UV-visible, cristalinidad a través de difracción de rayos X (XRD), tamaño por dispersión dinámica de Luz (DLS), forma y morfología por

microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las NPs-ZnO fueron luego aplicadas en una pintura esmalte comercial en porcentajes de 0,1 a 5,0%, el composito pintura-NPs ZnO obtenido se caracterizó por Difracción de Rayos -X de Incidencia Rasante (GIXRD) y FT-IR, por térmicos, como análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y además se realizó ensayos de corrosión empleando una solución salina (NaCl 3.5%w).

Palabras clave: nanopartículas de ZnO, pintura esmalte, composito, ensayos térmicos, ensayos de corrosión.

II. OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para incorporarla en pinturas esmalte con el fin de mejorar las propiedades físico-químicas de la pintura esmalte como son la aceleración del secado, resistencia a la corrosión, resistencia a la degradación térmica y por consiguiente mayor durabilidad.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener las nanopartículas de óxido de zinc por el método de precipitación a 50°C, empleando como precursor el $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- Caracterizar las nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas mediante el estudio de sus propiedades físicas y químicas, por difracción de rayos –X (XRD), dispersión dinámica de Luz (DLS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía UV-Visible (UV-Vis).
- Incorporar 0,1; 0,5; 1,0 y 5,0%w de nanopartículas de óxido de zinc en la pintura esmalte comercial, según metodología de trabajo planteada.
- Evaluar la incorporación de las nanopartículas de óxido de zinc en la pintura esmalte por Difracción de Rayos–X de Incidencia Rasante (GIXRD) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)
- Evaluar la resistencia a la degradación térmica del compuesto Pintura-NPs-ZnO, por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- Evaluar la resistencia a la corrosión, del sustrato de acero recubierto con el composito Pintura-NPs-ZnO y pintura esmalte sin nanopartículas, empleando una solución salina (NaCl 3,5%w).

III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 ANTECEDENTES

Una de las referencias de la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc (NPs-ZnO) data en 1999, cuando Wang L. and Muhammed M.¹⁰, emplearon el método de precipitación química para obtenerlas con morfología controlada, empleando ZnCl_2 y $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$. La caracterización la realizaron mediante FTIR, SEM, XRD y TGA. El tamaño de partícula obtenido fue aproximadamente de 20 nm.

En el 2006 Yadav A.⁵ y colaboradores, prepararon NPs-ZnO por el método químico húmedo utilizando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH como precursores además de almidón como agente estabilizante. Estas nanopartículas con un tamaño de 40 nm, se recubrieron sobre los tejidos de algodón usando aglutinante acrílico y fueron caracterizados por UV-Vis y XRD. Por otro lado, Becheri A.³ y colaboradores, en el 2008, sintetizaron y caracterizaron NPs-ZnO con un tamaño de 21 nm con el fin de aplicar en tejidos de algodón y de lana para evaluar la protección contra el UV. A diferencia de Yadav A. que realizó pruebas físicas (resistencia a la tracción y elongación) sobre los tejidos antes y después del tratamiento con NPs-ZnO.

Martinello B.⁴ y colaboradores, en el 2010, realizaron la síntesis y caracterización de NPs-ZnO por la técnica sol-gel y utilizaron ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y NaOH como precursores a una temperatura de reacción de 50°C y 90°C. Las NPs-ZnO se caracterizaron por XRD, UV-Vis y HR-TEM, y presentaron un tamaño entre 20 y 40 nm.

Davood R.¹¹ en el 2012, realizó la síntesis de NPs-ZnO por el método de precipitación empleando como precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, y estudió el efecto de la temperatura de reacción en las propiedades de las NPs-ZnO sintetizadas. Estas fueron estudiadas por XRD, SEM, BET, TGA y PL, y tuvieron

un tamaño de 27,48 nm. Mientras que en el 2013 Amrut S.L.¹² y colaboradores, realizaron la síntesis de NPs-ZnO por el método de precipitación, para lo cual usaron $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como precursor, NaOH y almidón como agente estabilizante, de forma similar a la síntesis realizada por Yadav. El tamaño de nanopartículas aproximadamente de 40 nm.

A partir del 2014 se incrementa el interés por la síntesis de NPs-ZnO, tal como se reporta en los trabajos de Raliya R.¹⁴, en el 2014, empleando la biosíntesis de NPs-ZnO, con un enfoque a la nanotecnología verde. En esta investigación, las NPs-ZnO fueron sintetizadas a partir $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y secreciones extracelulares de *Aspergillus fumigatus*. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por DLS, TEM y SEM, y presentaron un tamaño de 2,9 nm, del mismo modo Maryanti E.¹⁵ y colaboradores, en el 2014, realizaron la síntesis empleando extracto acuoso de *Sapindus rarak*, vía método hidrotermal y obtuvieron nanopartículas con un tamaño de 30 nm aproximadamente. Por otro lado, Rabieh S.¹⁶ y colaboradores, en el 2014, realizaron el estudio de las NPs-ZnO sintetizados a través de la reacción química del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y NaOH en presencia de cloruro de 1-butil-3-metilimidazol, bajo irradiación de microondas. La caracterizaron la realizaron por XRD, SEM, TEM, UV-Vis, FT-IR, y BET, y obtuvieron partículas con un tamaño entre 15 y 20 nm. El aporte de Omri K.⁹ y colaboradores consistió en usar el secado supercrítico como parte del método sol-gel empleado para diferentes temperaturas de tratamiento y obtuvieron nanopartículas de 40 nm. Igualmente Chakraborty S. y Kumbhakar P.¹⁸, prepararon NPs-ZnO por el método sol gel a una temperatura de 75 °C mediante el uso de polietilenglicol (PEG) como agente estabilizante. Las nanoestructuras se caracterizaron por XRD, SEM y TEM, y reportaron tamaños de partícula entre 7 y 21 nm. Una variación en la síntesis de NPs-ZnO fue el dopaje con metales de transición (Mn y Co) por un método de co-precipitación reportadas el mismo año por Saleh R. y Djaja N.F.¹³, en el 2014, emplearon las técnicas de caracterización convencionales, adicional a ello emplearon Dispersión de energía de rayos X

(XPS), espectroscopía de resonancia de spin electrónico (EPR) y espectroscopía de reflectancia difusa. Saleh R. y Djaja N.F obtuvieron nanopartículas con un tamaño entre 50 y 70 nm.

Un novedoso método, publicado por Alvarado R.¹⁷ y colaboradores en el 2014, reportaron la síntesis sonoquímica de NPs-ZnO, empleando quitosano como agente estabilizante, para posteriormente evaluar sus propiedades antimicrobianas. Las caracterizaciones se realizaron por FTIR, UV-Vis, DLS y AFM. A través de este estudio obtuvieron partículas con un tamaño nanométrico menor de 100 nm.

Ming Y. y Wei H.¹⁹ en el 2014, sintetizaron NPs-ZnO esféricas y monodispersas siguiendo una ruta “química verde”. Para la síntesis usaron $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor en medio de etanol al 2% en H_2O y emplearon oleato de sodio como agente de superficie además de protección terminal para controlar el tamaño entre 5-200 nm y mejorar las propiedades de dispersión

Aplicación de las NPs-ZnO en pinturas.

Li J.H.²¹ en el 2009 prepararon recubrimientos a base de poliuretano (PU) reforzados con NPs-ZnO, de 27 nm de tamaño, mediante la fundición de la solución y evaporación. Evaluaron las propiedades mecánicas de las películas por DMTA, y la resistencia a la abrasión de las capas fueron evaluadas mediante un probador de lápiz. Además, del ensayo de la actividad antibacteriana, especialmente para *Escherichiacoli*. Osama M⁷ y colaboradores en el 2014, sintetizaron NPs-ZnO, con un tamaño entre 9 y 17 nm, para el tratamiento de superficie de óleos pintados en soportes de papel que estudiaron el efecto de recubrimiento en la protección contra el ataque microbiano por *Trichoderma reesei* y *Aspergillus niger*, la acumulación de suciedad, y el envejecimiento frente al UV.

Ramezanzadeh B.²² y colaboradores en el 2011, prepararon revestimientos epóxicos con diferentes contenidos (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; y 5,0%w) de NPs-ZnO. Los revestimientos fueron expuestos a una solución de NaCl 3,5% w hasta 60 días y fueron estudiadas por FTIR para investigar la degradación hidrolítica. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos (antes y después de la exposición a la solución de NaCl) se estudiaron por DMTA y técnicas de nano-indentación. En el mismo año, 2011, Ramezanzadeh B. y Attar M.M.²³, estudiaron los efectos de las partículas de ZnO de tamaño micro y nano en la resistencia a la corrosión y la degradación hidrolítica de una capa-epóxica. Utilizaron SEM, DMTA y nano-indentación para evaluar la degradación hidrolítica, así como la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en la exposición a la solución de NaCl al 3,5%w.

Ramezanzadeh B.²⁴ y colaboradores en el 2011, prepararon nanocompuestos epoxi utilizando diferentes proporciones (2,0; 3,5; 5,0 y 6,5%) de NPs-ZnO, 40 nm de tamaño, estos nanocompuestos fueron aplicados sobre sustratos de acero. El comportamiento de curado de los recubrimientos que contienen nanopartículas se estudió mediante DSC. AFM se utilizó para analizar la superficie de la morfología de los recubrimientos. Jayashree S.²⁵ y colaboradores en el 2012 estudiaron la resistencia UV de la madera de caucho (*Hevea brasiliensis*), recubierta con NPs-ZnO dispersas en polipropileno anhídrido maleico (MAPP) y poliuretano (PU), los cuales fueron expuestos a la fuente de luz de xenón. Además estudiaron los colores y cambios químicos que se producen en las superficies de madera.

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los enfoques de síntesis de nanopartículas a menudo se dividen en dos categorías principales dependiendo del material de partida y se muestran en la Figura 1. La primera categoría consiste en la síntesis de “abajo hacia arriba”, por lo general el

uso de procesos en productos químicos. La segunda categoría consiste en los métodos de “arriba hacia abajo” usando procesos físicos en su mayoría, a menudo en condiciones de vacío. Métodos de reducción de tamaño, tales como molienda con bolas son las técnicas de arriba hacia abajo típicas utilizados en la producción de nanopartículas²⁶⁻²⁷.

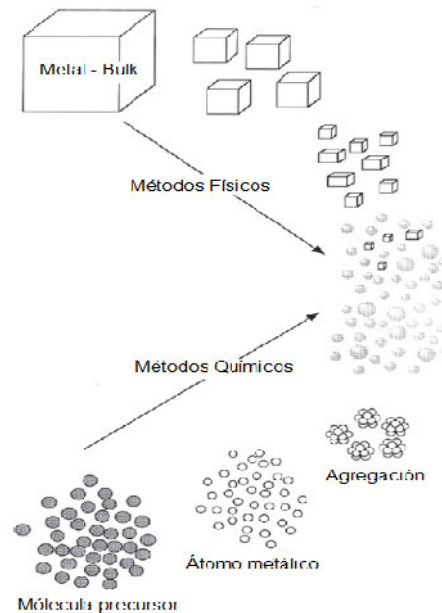


Figura 1: Representación esquemática de los procesos de fabricación de nanopartículas “de arriba hacia abajo” (método físico) y “de abajo hacia arriba” (método químico) ²⁶

Existen varios métodos que utilizan la aproximación “de arriba hacia abajo”, los más representativos son:

3.2.1 Métodos de Producción en seco

3.2.1.1 Síntesis Mecánica

La reducción de tamaño mediante trituración o molienda, ha sido conocida por siglos. Estas técnicas de reducción de tamaño se refieren a menudo como trituración. Partículas de tamaño del micrómetro y milimétricas se han obtenido usando molinos de bolas, molinos de barras, y los molinos SAG. Estas técnicas

se utilizan ampliamente en la industria minera y en menor medida en la industria manufacturera. Las técnicas mecánicas son adecuadas para la fabricación de nanopartículas a gran escala. Sin embargo, la baja pureza y falta de homogeneidad de las partículas limitan la aplicación de estas técnicas^{26, 28}.

3.2.1.1.1 Mecanoquímica

El método mecanoquímica (también referido como mecanosíntesis) fue utilizado con éxito para sintetizar compuestos intermetálicos, soluciones sólidas, óxidos, hidruros, y compuestos orgánicos. Estas nanopartículas son variables ya, que tienen diferentes fases y formas, y la distribución de tamaño relativamente amplia. Síntesis mecanoquímica se realiza en un recipiente sellado, a partir de precursores en polvo. Los tamaños de reactivos precursores se reducen significativamente para proporcionar una mezcla íntima de fase y mejorar la difusión y la reactividad química^{26, 39}. Takacs⁸², en el 1993, estudió la mecanosíntesis por reacción entre metales y óxidos con el objeto de obtener materiales compuestos nanoestructurados. Realizó la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 y de $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

3.2.1.2 Fase gaseosa.

Varias fuentes y métodos se utilizan para evaporar el precursor como: Térmica, láser, de pulverización catódica, y haces de electrones. Hay tres fases principales del proceso de síntesis en fase gas. Esto incluye la iniciación de nucleación, crecimiento de nucleación para formar nanopartículas, y la agregación tras la colisión con moléculas. Existen diferencias relacionadas con el inicio de las etapas de nucleación y de agregación^{26,30}.

3.2.1.2.1 Síntesis de combustión por flama

La síntesis de combustión es ampliamente utilizada para sintetizar pequeñas partículas de óxido a partir óxidos redox. En comparación con otras técnicas de síntesis, los procesos de combustión exotérmicas son más eficientes energéticamente, ya que pueden sostener altas temperaturas de proceso. Dependiendo del estado de los reactivos, se puede distinguir entre la combustión de estado sólido y la combustión en solución^{26,31}. Un ejemplo es el que presentaron. Zhang H., Li Y. y Pan X.⁷⁶, en el 2009, emplearon la técnica de pulverización por llama para producir nanopartículas de Mg dopadas con ZnO.

3.2.1.2.2 Condensación de vapor químico

La condensación de vapor químico (CVC), es más utilizado para la deposición de película delgada sobre sustratos sólidos, partículas de cultivo o simplemente soportes de materiales. La condensación se utiliza para preparar materiales de tamaño nanométrico sin ningún apoyo. CVC proporciona más flexibilidad en la composición de producto dada la relativamente gran base de datos de precursores químicos desarrolladas para estos procesos.^{26, 32} Choy M.⁷⁷, en el 2011, empleó reactores de hornos para sintetizar nanopartículas de Fe(Co), TiO₂, SnO₂, y ZnO a partir de carbonilo de hierro (carbonilo de cobalto), tetra-isopropóxido de titanio (TTIP), tetra-n-butilo de estaño (TNBT), y acetato de zinc, respectivamente.

3.2.2 Métodos de Producción Húmeda

3.2.2.1 Sonoquímica

La onda ultrasónica es una fuente de energía eficiente para inducir reacciones químicas. Da lugar a condiciones de alta temperatura y alta presión y permite cubrir una amplia gama de condiciones de operación que no es posible con la mayoría de las técnicas. La sonoquímica implica la aplicación de la radiación de ultrasonido en la gama de frecuencia (f) de 0,020 a 10 MHz. La aplicación de radiación ultrasónica a una solución que contiene precursores químicos inició la formación y el crecimiento de las NPs, a raíz de la difusión del vapor de soluto^{33, 34}. Alvarado R. y colaboradores¹⁷, en el 2014, reportaron la síntesis sonoquímica de nanopartículas de ZnO, empleando quitosano como agente estabilizante, para posteriormente evaluar sus propiedades antimicrobianas.

3.2.2.2 Fluidos Supercríticos

Los fluidos supercríticos (SCF) dan lugar a la síntesis a gran escala y dispersas de NPs. Dependiendo de la temperatura ambiente (T) y la presión (P), la síntesis se lleva a cabo en la fase gaseosa o líquida. Bajo ciertas condiciones, dos fases pueden coexistir. Más allá del punto crítico ($T > T_c$ y $P > P_c$), solamente un fluido de una sola fase existe con la densidad, la viscosidad, y la difusividad intermedios entre los de las fases líquida y de gas. Esto se conoce como la fase de SCF. En el caso del agua, el punto supercrítico se produce en $T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 22.1 \text{ MPa}$ ^{33, 35}. Arai K., Kanazawa K. y Adschiri T.⁷⁸, en 1992, desarrollaron un reactor de flujo para producir nanopartículas de óxidos metálicos en agua supercrítica utilizando como precursores disoluciones acuosas de nitratos metálicos. Entre los metales producidos se encuentran los óxidos sencillos de Ce, Fe, Co, Zr, Ni, Ti, Zn, y óxidos mixtos como $[\text{BaO}.6\text{Fe}_2\text{O}_3]$

3.2.2.3 Solvothermal e Hidrotermal

La síntesis solvothermal es un proceso de reacción heterogénea de precursores disueltos en un disolvente a alta presión y alta temperatura. En cierta medida, la síntesis solvothermal es similar a los procesos de síntesis por sonoquímica, aunque hay una diferencia importante. En el caso de la síntesis de sonoquímica, la reacción es a menudo a cabo en un reactor abierto, mientras que en el caso de la síntesis solvothermal se lleva a cabo en un reactor cerrado. A menudo, los precursores que reaccionan son relativamente insolubles en condiciones normales^{33, 36}. Un recipiente de reactor solvothermal, a menudo referido como autoclave, debe resistir los efectos del disolvente corrosivo a alta temperatura y presión. Teflón y acero inoxidable se utilizan a menudo. La elección del material para el autoclave depende de la temperatura, presión, disolvente, pH, y la composición global de la solución.

Cuando se utiliza agua como disolvente, el proceso de solvothermal se denomina hidrotermal. El procesamiento hidrotérmico puede implicar tres pasos principales: hidrólisis y enlaces de hidrógeno, polimerización, y la precipitación^{33, 37}. Maryanti E. y colaboradores¹⁵, en el 2014, realizaron la síntesis de NPs-ZnO a partir del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y empleando extracto acuoso de *Sapindus rarak* por vía hidrotermal.

3.2.2.4 Microondas

El calentamiento por microondas se ha utilizado para el procesamiento de síntesis y post síntesis durante décadas, y utilizan en condiciones secas y húmedas.

La síntesis de materiales inorgánicos por microondas es rápida y la reacción tiene lugar a temperatura relativamente más baja. Además, en algunos casos, la síntesis de microondas es más eficiente, con una menor cantidad de residuos como subproductos. El calentamiento rápido y síntesis viables hacen al calentamiento por microondas, un proceso comercial potencial para la producción de

nanopartículas de calidad. La reacción es selectiva y remota^{33, 38}. Rabieh S. y colaboradores¹⁶, en el 2014, realizaron el estudio de las NPs-ZnO sintetizados a través de la reacción química del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y NaOH en presencia de cloruro de 1-butil-3-metilimidazol, bajo irradiación de microondas.

3.2.2.5 Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas han sido utilizadas para sintetizar una amplia variedad de metales, semiconductores, y nanopartículas de óxidos metálicos. La síntesis electroquímica es potencialmente de bajo coste y tiene un alto rendimiento de producción. Además, las técnicas de síntesis electroquímicas proporcionan la posibilidad de procesos continuos y por lotes.

Numerosos parámetros, incluyendo la polaridad del disolvente, la densidad de corriente, el flujo de carga, la distancia entre los electrodos, y la temperatura, son críticas para el control de la selectividad de tamaño de partículas del proceso de síntesis electroquímica^{33, 39}. Penner R.M.⁷⁹, en el 2002, incorporaron películas de nanopartículas metálicas directamente en grafito y sobre superficies de silicio utilizando el proceso electroquímico. La combinación de procesos químicos y electroquímicos, son depositados directamente para formar una sola capa sobre un sustrato de grafito. Este método electroquímico se ha utilizado para sintetizar nanopartículas de CuO, CdS, y ZnO, instalado directamente sobre el sustrato de grafito.

3.2.2.6 Miniemulsión o Nanoemulsión

También se conoce como nanoemulsiones, las partículas obtenidas por miniemulsión típicamente tienen un tamaño de 20-200 nm. Las miniemulsiones se obtienen en solución acuosa y orgánica, utilizando fase no polar como fase hidrófoba y fase polar como lipófilo, respectivamente. A pesar de algunas similitudes, la miniemulsión es diferente de la microemulsión, ya que

miniemulsión es formado por cizallamiento mecánico, mientras que la microemulsión está formada por autoensamblaje.

La miniemulsión usa menos agente tensioactivo que la microemulsión. Debido a esto, miniemulsiones no son estables durante un largo período. Tanto microemulsión y miniemulsión se han utilizado en la polimerización por radicales^{33, 40}. Hingorani S., Pillai V. y Kumar P.⁸, en 1993, realizaron la síntesis de NPs-ZnO por microemulsión para el estudio y posible aplicación en varistores o Resistores Dependientes de Voltaje.

3.2.2.7 Sol Gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se des componen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final⁴¹.

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente⁴¹. En el 2010, Martinello B. y colaboradores⁴, realizaron la síntesis y caracterizaron de NPs-ZnO por la técnica sol-gel y utilizaron ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y NaOH como precursores a una temperatura de reacción de 50°C y 90°C.

3.2.2.7.1. Precipitación (DP), que consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la solución en la que el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos, como el NaOH, o el KOH, los carbonatos o las bases de retardo como la urea. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo correctamente toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución. Este método así como las adsorciones iónicas presentan la ventaja sobre la impregnación de que la mayor parte de los contraiones del precursor metálico pueden eliminarse de manera eficiente por medio de lavados repetidos de las muestras luego del depósito del precursor metálico. Como en los métodos anteriores, la obtención de las nanopartículas depositadas se logra luego de un tratamiento térmico del precursor metálico en interacción con el soporte, en atmósferas de gases reductoras u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada y el estado de oxidación deseado del material depositado^{43,81,82}.

El tamaño y la morfología de partículas soportadas es altamente dependiente de los parámetros utilizados durante la síntesis (temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, tipo de gas y temperatura utilizados durante el tratamiento térmico), del soporte utilizado (características

electrónicas, morfológicas, defectos superficiales, etc.), y del precursor metálico^{42,43}. Wang L. y Muhammed M.¹⁰, en 1999, realizaron la síntesis de nanopartículas de ZnO, por el método de precipitación química para obtenerlas con morfología controlada, empleando ZnCl₂ y NH₂CO₂NH₄ como reactivos de partida.

3.2.2.8 Química Verde

La aplicación de los principios de la química verde a la producción de nanopartículas debe recibir una prioridad muy alta, ya que actualmente los enfoques de síntesis utilizan grandes cantidades de materiales tóxicos y u orgánicos^{33, 44}. Por otra parte, el rendimiento real de las NPs de alta calidad es relativamente bajo, lo que contribuye a la gran cantidad de residuos por parte de la producción. Raliya R¹⁴, en el 2014, empleó la biosíntesis de NPs-ZnO, con un enfoque a la nanotecnología verde. En esta investigación, las NPs-ZnO fueron sintetizadas a partir Zn(NO₃)₂ y secreciones extracelulares de *Aspergillus fumigatus*.

El desarrollo de procesos para la fabricación de NPs monodispersas por síntesis verde es uno de los principales retos de la tecnología. Es muy difícil tener una definición estricta de la química verde. Por lo que para que se cumplan se debe conocer y seguir los siguientes principios³³:

- a. Optimizar la utilización de precursores de origen biológico
- b. Minimizar la utilización de disolventes orgánicos durante los procesos de síntesis y la síntesis posterior
- c. Evitar la utilización de productos químicos tóxicos.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de sólidos y en particular, para la identificación de fases cristalinas. En principio, los cristales de un sólido, con un conjunto de planos atómicos en cierta orientación, tienen la propiedad de difractar los rayos X en un ángulo determinado de acuerdo a la distancia entre los planos. Su funcionamiento se fundamenta en la Ley de Bragg aplicable en la difracción de rayos X, la cual menciona que: “Si tenemos un haz de rayos x incidiendo sobre un cristal, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción”, la cual se indica en la ecuación (01):

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Ecuación (01)}$$

Siendo d la distancia entre planos, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, n es un número entero y λ la longitud de onda de los rayos x. A continuación se muestra en la Figura 2, de forma gráfica la forma en la que el haz generado por el difractómetro incide y luego sale de la muestra como un haz difractado⁴⁵. Además en la figura 3 se muestra el difractómetro empleado.

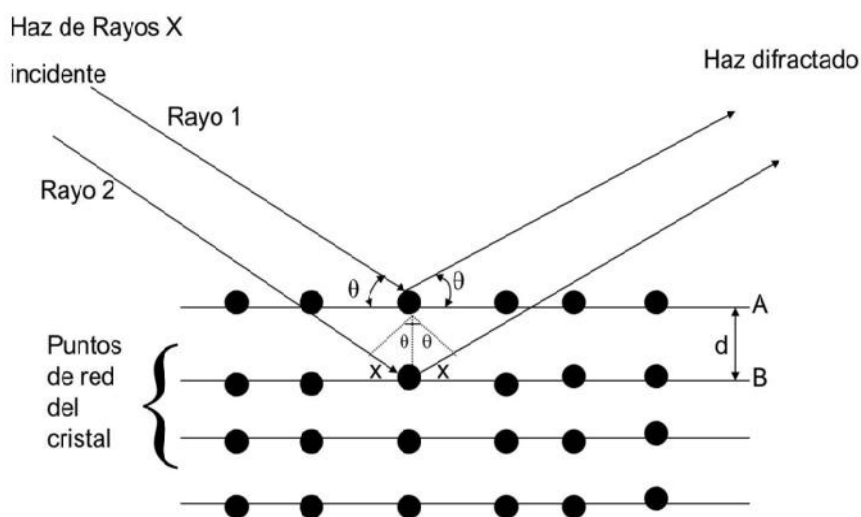


Figura 2: Difracción del Rayo incidente en los planos de la red cristalina⁴⁵

Chakradhar R.P y Kumar D⁸⁰, en el 2012, prepararon recubrimientos repelentes de agua por modificación de las NPs-ZnO. La síntesis de las NPs-ZnO se realizó por el método de combustión de la mezcla redox entre el nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) empleado como agente oxidante y el oxalil dihidrazona ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$) como reductor. Las NPs-ZnO fueron caracterizadas por XRD y SEM. Las NPs-ZnO muestran la conocida fase hexagonal de la estructura tipo wurtzita. En la figura 3 se muestran los picos a 2θ de 31,7; 34,4; 36,2; 47,5; 56,6; 62,8; 66,4; 67,9 y 69,1. Los cuales están asociadas a los planos cristalinos (HKL): (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) respectivamente.

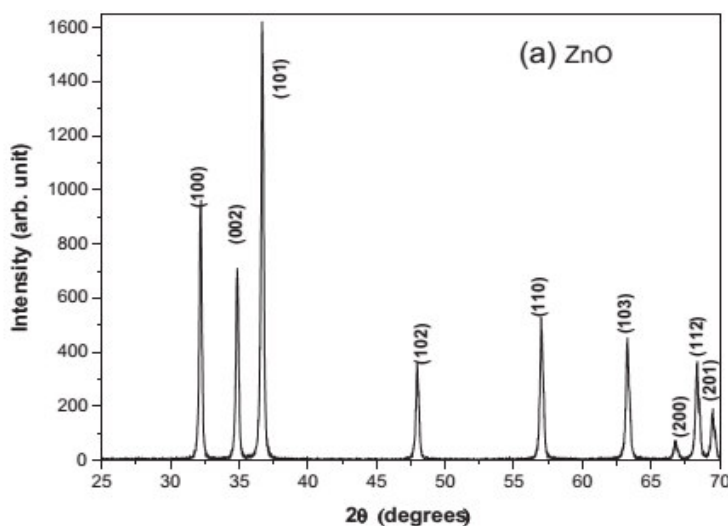


Figura 3: Espectro de Rayos X de las NPs-ZnO⁸⁰

3.3.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas la dispersión de luz dinámica no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo. La dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering"), espectroscopía de correlación de fotones PCS (Photon Correlation Spectroscopy) o dispersión QELS (Quasi Elastic Light scattering) es

una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros.

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se basa en la medición de las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de la luz dispersada por partículas bajo movimiento browniano aleatorio (Figura 4). La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada. Como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, cosa que también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. Por norma general, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo⁴⁶.

En la práctica, la medición del tamaño de partícula de polvos nanométricos requiere la dispersión de estos en un solvente apropiado, lo que normalmente se logra con el uso de surfactantes específicos⁴⁷. Los instrumentos actuales de dispersión dinámica de luz (DLS) pueden determinar la distribución de tamaño de partícula de una muestra en el rango de valores desde 0,1nm hasta decenas de μm .

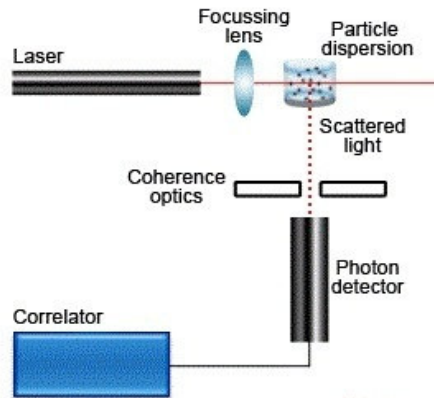
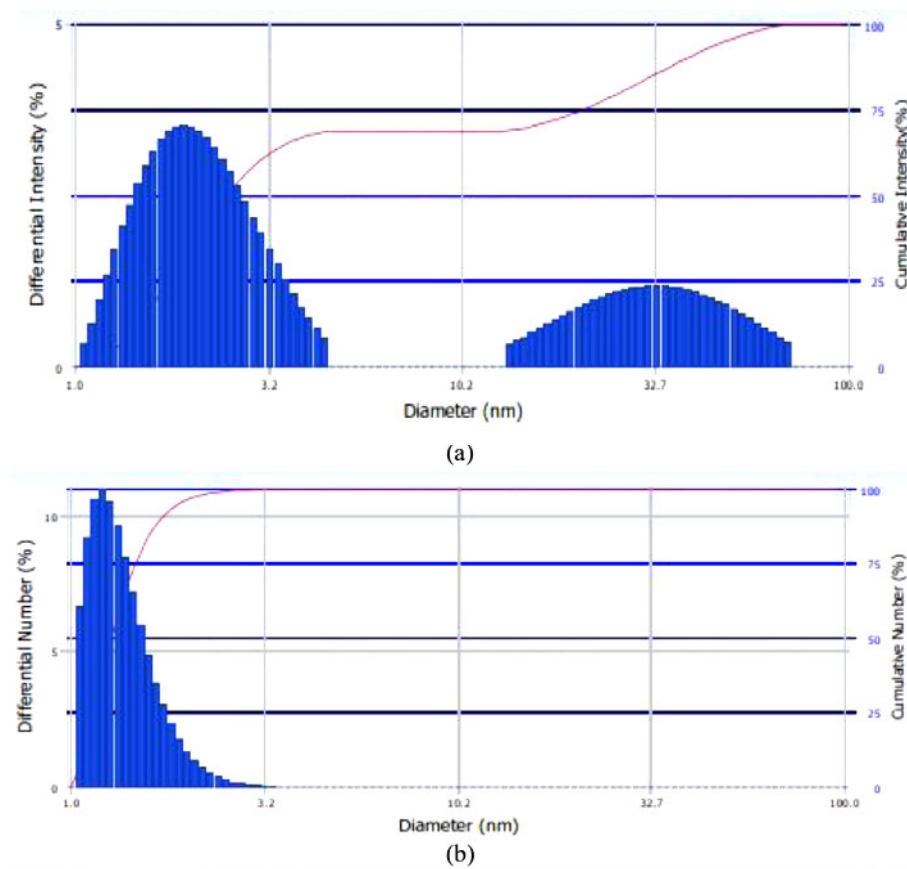


Figura 4: Esquema del funcionamiento del DLS⁴⁷

Como aplicación Raliya R y colaboradores¹⁴ en el 2014, emplearon la biosíntesis de NPs-ZnO, con un enfoque a la nanotecnología verde. En esta investigación, las NPs-ZnO fueron sintetizadas a partir $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y secreciones extracelulares de *Aspergillus fumigatus*. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por dispersión dinámica de Luz (DLS) y las distribuciones se observan en la figura 5.



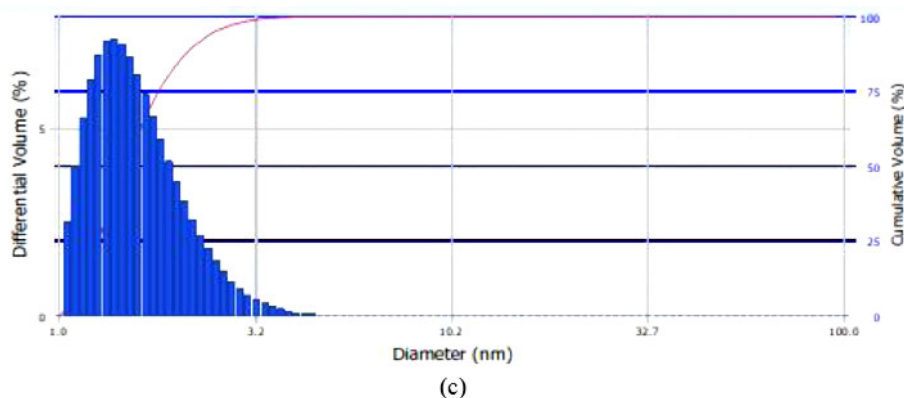


Figura 5: Histogramas de la distribución del tamaño de partículas de ZnO obtenida por DLS. (a) Distribución de intensidad, (b) distribución de número y (c) distribución del volumen¹⁴.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la

muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas⁴⁸. En la Figura 6, se muestra el funcionamiento del SEM.

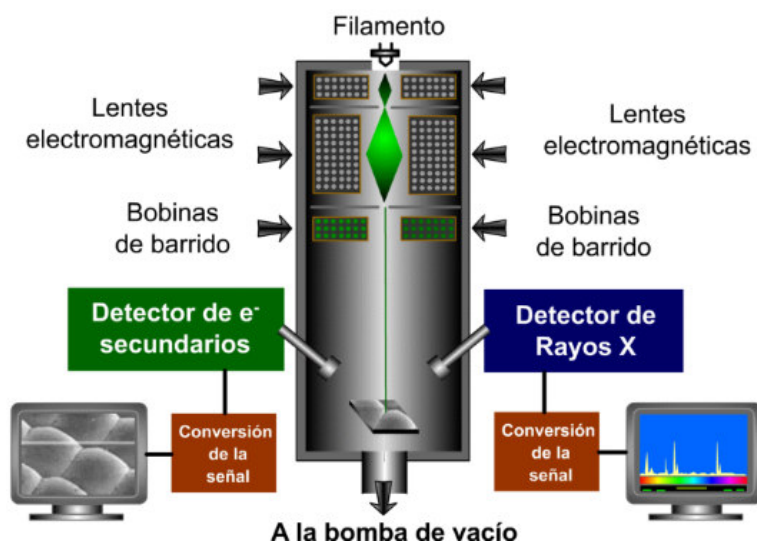


Figura 6: funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM)⁴⁸

Davood R¹¹, en el 2012, realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método de precipitación empleando como precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, y estudió el efecto de la temperatura de reacción en las propiedades de las NPs- ZnO sintetizadas. Estas fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) y se muestran en la figura 7.

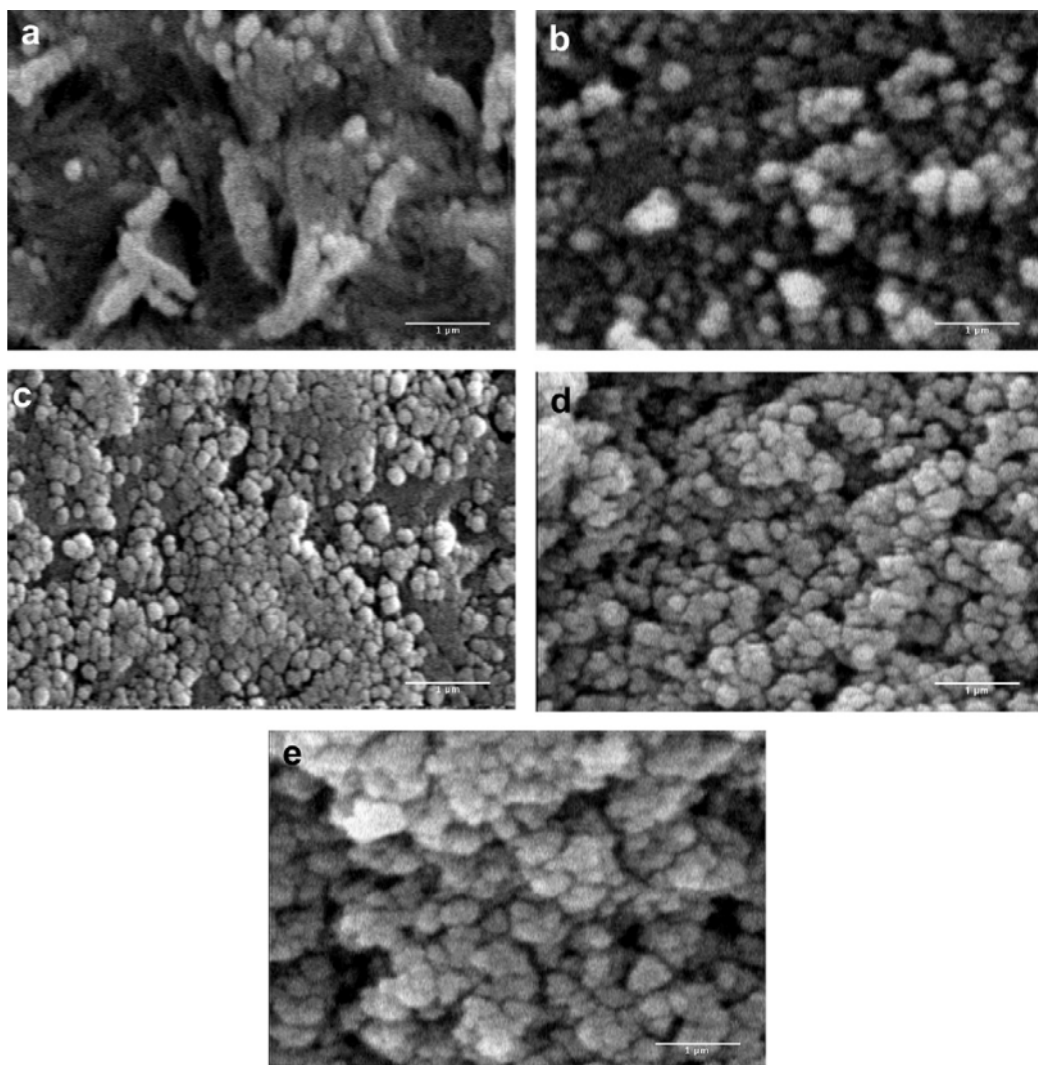


Figura 7: Imágenes SEM de las NPs-ZnO obtenidas a diferentes tratamientos térmicos: a) precursor, b) 250°C, c) 350°C, d) 450°C y e) 550°C¹¹.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es la herramienta de caracterización más ampliamente utilizada para determinar la forma y el tamaño de las nanopartículas. Aunque existen otros métodos, como la dispersión dinámica de la luz (DSL) y la dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS), que pueden ser utilizados para medir el tamaño de las partículas. El TEM es el único que nos proporciona imágenes reales de las formas de las nanoestructuras. Debido a los progresos en las fuentes de emisión del haz de electrones, así como

en los correctores de aberración, la microscopia de alta resolución (HRTEM) es capaz de producir imágenes de las nanopartículas con resolución sub-Angstrom. Así, algunos defectos, como la distorsión, la dislocación y las distancias interatómicas del nanomaterial, se puede observar a partir de imágenes HRTEM. La preparación de la muestra de una suspensión coloidal para TEM es bastante simple, la cual consiste en depositar una gota de la suspensión coloidal sobre la rejilla de cobre recubierta de carbono, y permitiendo la evaporación del solvente, de preferencia en una cámara de vacío. En la Figura 8, se muestra el diagrama del TEM⁴⁸.

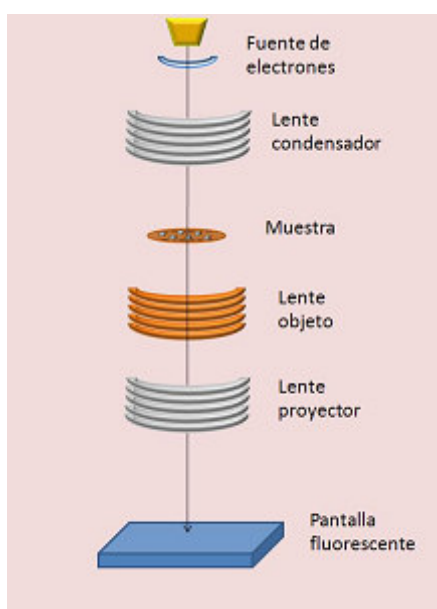


Figura 8: Diagrama del microscopio electrónico de transmisión (TEM)⁷⁴

Becheri A.³ y colaboradores en el 2008, sintetizaron y caracterizaron NPs-ZnO con aplicación en tejidos de algodón y de lana para la protección contra el UV. Las nanopartículas fueron producidas a diferentes condiciones de temperatura (90 y 150°C) y medio de reacción (agua y 1,2-etanodiol). A altas temperaturas se obtuvo pequeñas partículas monodispersas. Las NPs-ZnO fueron caracterizadas para su composición, tamaño, forma y su cristalinidad por FTIR, TEM y XRD respectivamente. En la figura 9 se muestra la imagen TEM de las NPs-ZnO.

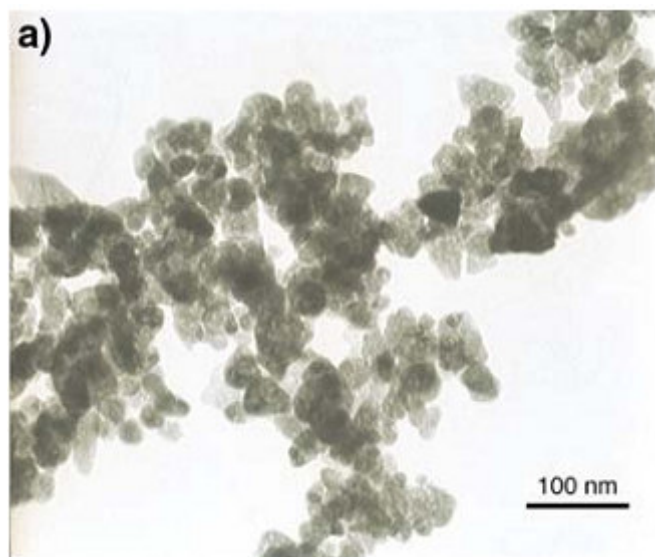


Figura 9: Imagen MET de las NPs-ZnO (Becheri A.³ y colaboradores)

3.3.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica de gran utilidad en la identificación de grupos funcionales presentes en sustancias orgánicas e inorgánicas. Estos grupos funcionales suelen absorber la radiación infrarroja con la consecuente excitación de varios de sus modos vibracionales y rotacionales, generando señales muy características que permiten hacer algunas deducciones sobre la naturaleza química de la sustancia en estudio⁴⁹. En el caso de nanopartículas, estas vibraciones y rotaciones nos ayudarán a comprender y a monitorear los cambios en una síntesis. En la Figura 10, se muestra el diagrama de funcionamiento del FTIR

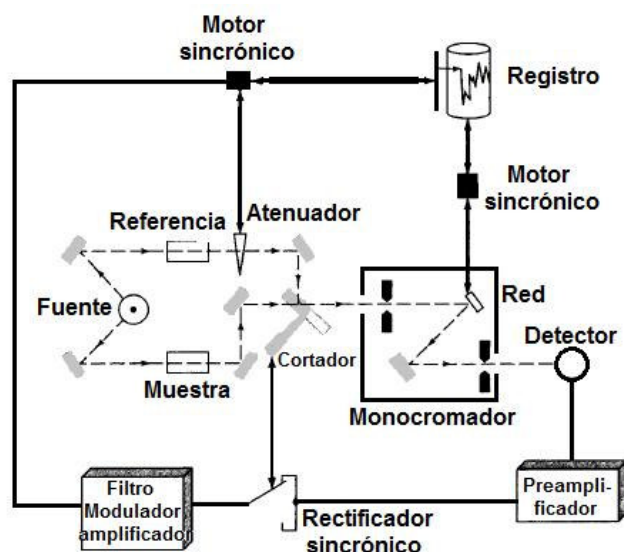


Figura 10: Esquema de un espectrofotómetro de doble haz de radiación IR⁵⁰

Rabieh S y colaboradores¹⁶ en el 2014, realizaron el estudio de las NPs-ZnO sintetizados a través de la reacción química del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y NaOH en presencia de cloruro de 1-butil-3-metilimidazol. La caracterizaron la realizaron por espectroscopía FT-IR y se muestra en la figura 11.

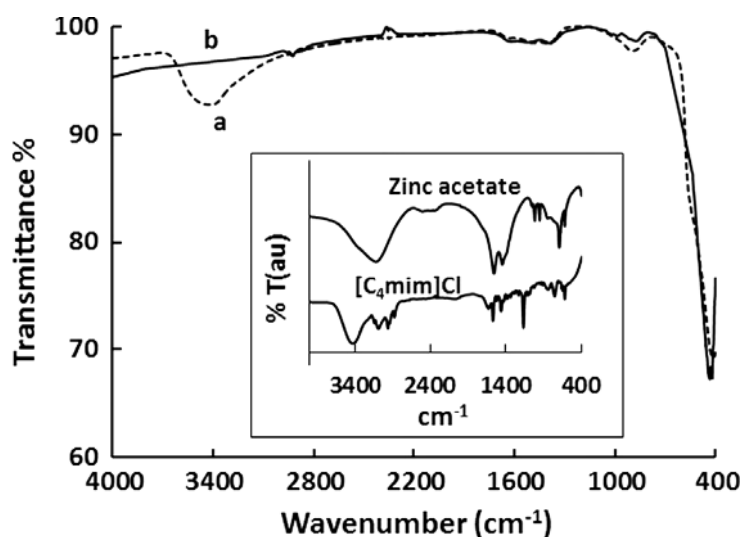


Figura 11: Espectro infrarrojo de las NPs-ZnO. a) Como precipitado y b) calcinado a 550°C¹⁶

3.3.6 Espectroscopía UV-Visible

Los coloides metálicos por lo general presentan bandas de absorción en el ultravioleta-visible (UV-VIS) debido a la excitación de la resonancia de plasmón de superficie. Por lo tanto, el espectro UV-Vis es un método conveniente en la caracterización de nanopartículas coloidales. Algunos de los materiales coloidales, que son diferentes de los materiales a escala macroscópica (en bulto), muestran distintos picos de absorción en la región visible, por ejemplo la plata en bulto es de color gris, mientras que la plata coloidal muestra un color amarillo. Cobre, plata y oro son los materiales típicos que muestran picos prominentes de absorción, y por lo tanto se utilizan con frecuencia en cristales de colores y barnices decorativos. Por otro lado, otros metales coloidales, como el paladio y el platino, sólo muestran una amplia absorción en toda la región del espectro UV-vis, y estos coloides son de color marrón o gris en apariencia. En la Figura 12, se muestra el esquema del espectrofotómetro UV-Vis de un haz (A) y doble haz (B).

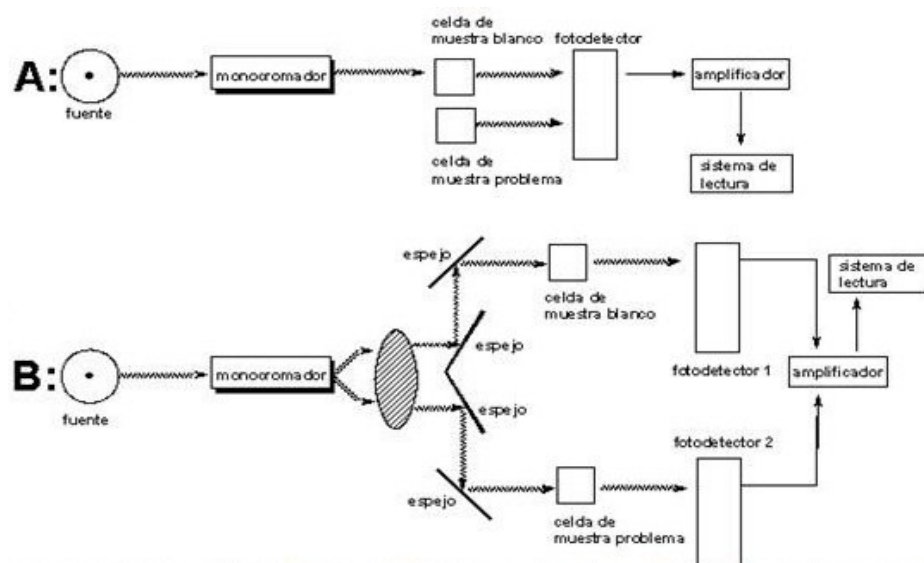


Figura 12: Esquema de un espectrofotómetro UV-Vis de un haz (A) y doble haz (B) ⁵²

Yadav A. y colaboradores⁵ en el 2006, prepararon NPs-ZnO para emplearlos sobre los tejidos de algodón usando aglutinante acrílico. Las NPs-ZnO fueron caracterizadas por espectrofotometría UV-Visible. El espectro UV-Vis de las NPs-ZnO dispersas en almidón se muestra en la figura 13 y presentan una banda de absorción a 361 nm.

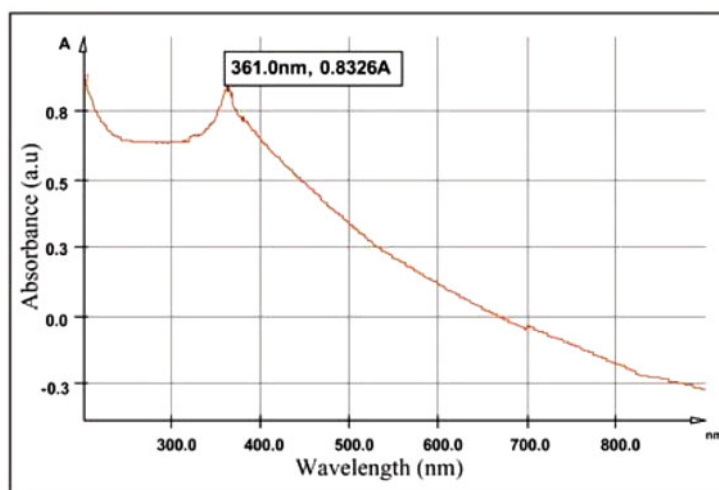


Figura 13: Espectro de absorción UV-Visible de la solución de Nano-ZnO⁵

3.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las técnicas de análisis termogravimétrico (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), en su conjunto, son herramientas de gran ayuda en la caracterización de materiales y nanomateriales mediante el estudio de la respuesta de éstos, a los cambios de temperatura. El análisis termogravimétrico (TG) revela los cambios posibles de masa que tienen lugar en una muestra que es calentada de manera programada, lo que dependiendo del material puede asociarse a procesos de deshidratación, descarboxilación y deshidroxilación entre otros.

Por su parte, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide la energía por unidad de tiempo, necesaria para que se lleven a cabo procesos endotérmicos y

exotérmicos en un material cuya temperatura se mantiene controlada respecto a la de otro material de referencia. Los procesos endotérmicos y exotérmicos son importantes ya que estos suelen estar asociados a transiciones de fase, es así como, en la fusión de un sólido se absorbe calor ya que la energía térmica, en este caso, es usada para promover el cambio de fase⁵¹.

Davood R¹¹ en el 2012, realizó la síntesis de NPs-ZnO por el método de precipitación empleando como precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, y estudió el efecto de la temperatura de reacción en las propiedades de las NPs-ZnO sintetizadas empleando el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencia del barrido (DSC). En la figura 14 se muestran las curvas termogravimétricas de las NPs-ZnO.

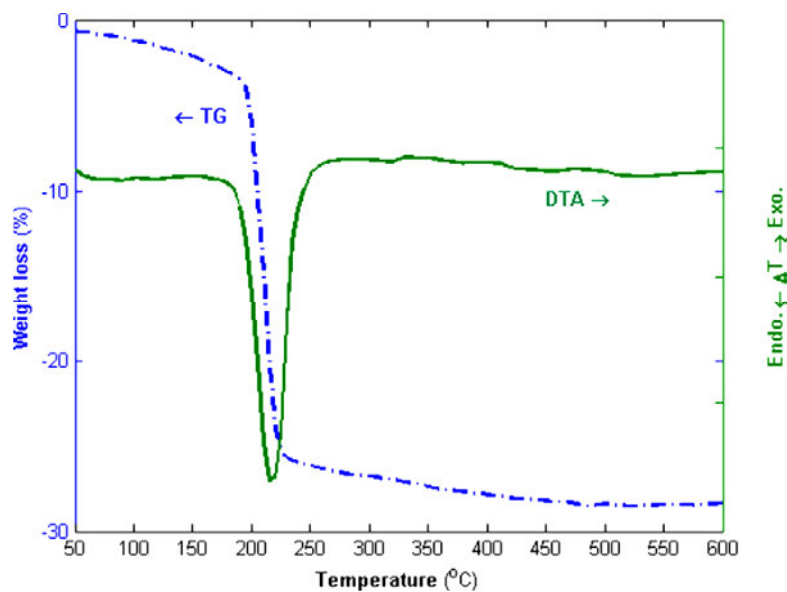


Figura 14: Curvas termogravimétricas de las NPs-ZnO¹¹

3.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor del grupo II- VI que se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado Zincita, del cual se puede obtener con técnicas sencillas y a bajo coste⁵². Durante las últimas décadas se ha mantenido vivo el reclamo de este óxido en la investigación debido a la existencia de numerosos campos de estudio aún por descubrir.

En la actualidad es uno de los semiconductores más estudiados tanto en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento que aporten nuevas propiedades físicas, como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas que puedan llevarse a cabo.

El óxido de zinc tiene un gran interés tecnológico en estructuras de baja dimensionalidad. Se pueden obtener múltiples nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibras.

3.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

De acuerdo a la figura 15, el óxido de zinc (ZnO) cristaliza en tres estructuras diferentes, wurtzita, blenda de zinc y sal de roca bajo diferentes condiciones de crecimiento.

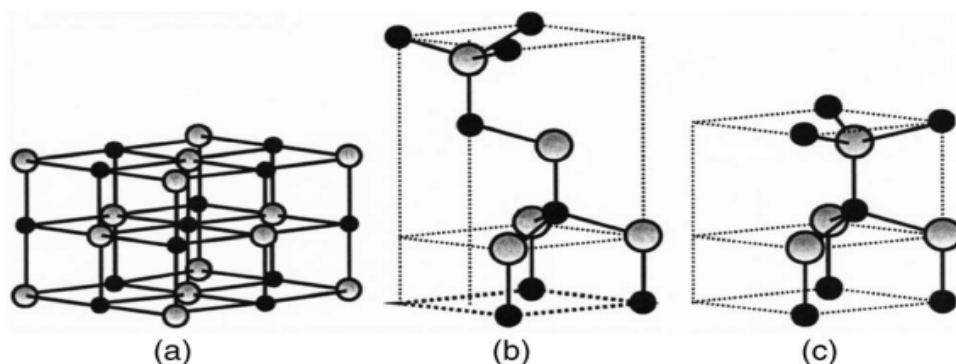


Figura 15. Estructuras cristalinas de ZnO : (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.⁷⁶

Al ser el ZnO un material semiconductor de la familia II-V. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, la figura 16 muestra la estructura cristalina y la celda unidad de la estructura del ZnO tipo wurtzita. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical⁶. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$.

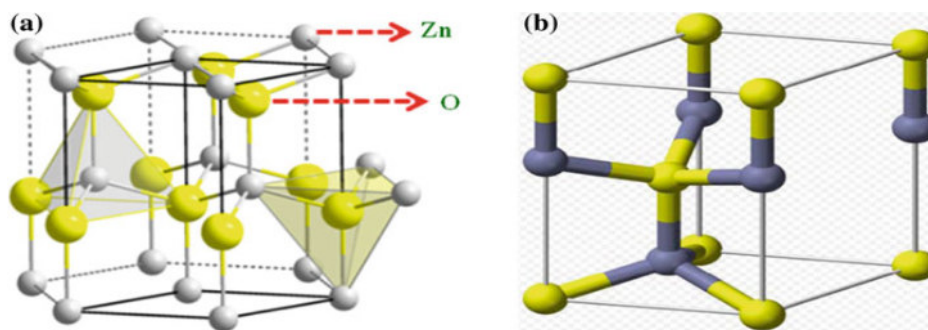


Figura 16. (a) Estructura cristalina del ZnO tipo que muestra la coordinación tetraédrica de los átomos de Zn y O. (b) celda unidad de la estructura tipo wurtzita⁸.

3.4.2 PROPIEDADES

Algunas de las propiedades de las nanopartículas pueden diferir de las de partículas más grandes del mismo material. Las nanopartículas son químicamente similares a otros preparados del mismo material. Su comportamiento biológico, físico y químico, pueden diferir en algunos aspectos, principalmente debido a su pequeño tamaño y la gran superficie esto produce por la misma cantidad de material.

El óxido de zinc cuenta con características de buena retención de la luz, baja resistividad, no toxicidad, abundancia natural, que son propiedades importantes de materiales optoelectrónicos y piezoeléctricos. Tiene una banda prohibida directa de 3.37eV con una gran energía de enlace de 60 meV. Estas propiedades únicas hacen un material de ZnO optoelectrónico importante debido a sus fuertes efectos de confinamiento cuántico en condiciones adecuadas de forma experimental. Iskandar⁸⁶ y colaboradores en el 2009, informaron de que, algunas nanopartículas exhiben propiedades ópticas únicas con una gama de índices de refracción, alta transparencia, novedosa fotoluminiscencia y la resonancia de plasmones. Estos pueden encontrar aplicaciones potenciales tales como catalizadores, portadores de fármacos, sensores, pigmentos, magnéticos y materiales ópticos y también en bio-imágenes^{52,53}.

3.5 APLICACIONES TECNOLÓGICAS

El óxido de zinc es un polvo blanco muy utilizado en numerosas aplicaciones. Una de ellas es en productos cosméticos, como los filtros UV o los colorantes. Su uso se considera por lo general seguro, principalmente porque no penetra en el cuerpo. En ocasiones, las partículas de óxido de zinc se recubren de otro ingrediente cosmético con el fin de cambiar su apariencia o su reacción en una mezcla. Recientemente, las nuevas tecnologías han permitido el uso de partículas de óxido de zinc de tamaño nanométrico. Las nanopartículas de óxido de zinc y dióxido de titanio en las cremas solares hacen que no tengan ese indeseable aspecto blanquecino que suelen tener estos productos, son transparentes, por lo que la gente repite más a menudo su aplicación, facilitando así una mayor protección contra los rayos UV⁵⁴.

Actualmente hay materiales basados en nanotecnología que se pueden utilizar como aditivos antimicrobianos en diferentes aplicaciones tales como pinturas a base de agua.

Las pinturas antimicrobianas son una herramienta importante para evitar la colonización interior y biológica, por lo tanto evita el bio-deterioro de la pintura y los problemas de salud en las personas y los animales domésticos. Estas pinturas tendrían aplicación en cocinas, baños y hospitales.

El estudio evaluó la incorporación de nanopartículas de plata (de dos tamaños diferentes), de cobre y óxido de zinc en pinturas base agua para interiores y la bio-resistencia impartida por esta. La actividad antifúngica de las nanopartículas es un tema menos estudiado en relación con la actividad antibacteriana pero no es el menos importante desde el punto de vista medioambiental⁵⁵.

La empresa española de pinturas Kolmer en el 2016, emplea las nanopartículas de ZnO para la formulación de pinturas anticorrosivas y pinturas especiales. Dado que el poder opacificante de las nanopartículas es bajo y posee una elevada reactividad y además, mediante el uso de estas nanopartículas de óxido de zinc en dispersiones, se puede mejorar las propiedades de la pintura, ya que este aditivo reacciona con los grupos carboxílicos de la resina mejorando la reticulación del recubrimiento, pudiendo conseguir en muchos casos mejorar las siguientes propiedades⁵⁶:

- Resistencia a la humedad.
- Resistencia química.
- Resistencia a la intemperie.
- Resistencia a la eflorescencia.
- Disminuye el blocking (principalmente el inicial, aunque también puede mejorar el final, dependiendo de la calidad previa del recubrimiento).
- Aumenta la dureza final del film.
- Disminuye los tiempos de secado, consiguiendo tener, además de mejoras técnicas, un proceso de fabricación más rápido y eficiente.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc

4.1.1. Materiales

- Vasos de precipitado de 100 y 500mL
- Fiola de $50 \pm 0,08\text{mL}$
- Fiola de $250 \pm 0,15\text{mL}$
- Pera de decantación de 100mL
- Papal filtro Whattman #40
- Acero Galvanizado comercial (CS) tipo b
- Papel esmeril N° 400 y 1800
- Mortero de ágata

4.1.2. Equipos

- Balanza analítica marca Sartorius, modelo CP 224S con tolerancia de $\pm 0,0010$.
- pH-metro, marca ORION , modelo 250 con tolerancia de $\pm 0,06$
- Agitador magnético-térmico marca THERMOLYNE, modelo CIMAREC2.
- Estufa, marca Memmet
- Mufla $600 \pm 20^{\circ}\text{C}$, marca Industrias Ferrigeno, modelo L.2^a
- Sonicator, marca Lab Companion, modelo 1
- Mezcladora, marca Sunbeam, modelo FPSBHM400
- Termómetro $200 \pm 1,6^{\circ}\text{C}$

4.1.3. Reactivos

- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Anhidro, grado QP, Marca Sigma Aldrich
- NaOH grado QP, Marca Merck
- Agua desionizada (Millipore) (conductividad $<2\mu\text{S}/\text{cm}^2$)
- Tihner industrial
- NaCl, grado industrial, Marca Merck
- KBr grado QP, Sigma Aldrich
- Acetona comercial
- Butanol QP
- Pintura esmalte (alquidico) comercial (Anypsa)

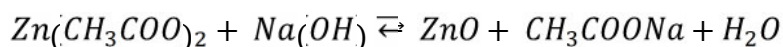
4.1.4. Procedimiento de síntesis

Como precursor para la síntesis se utilizó acetato de zinc anhidro $Zn(CH_3COO)_2$. De acuerdo a la ecuación 1, la producción de NPs-ZnO consistió en una reacción entre el NaOH 0,1M con $Zn(CH_3COO)_2$ 0,5M a una temperatura controlada de 50°C.

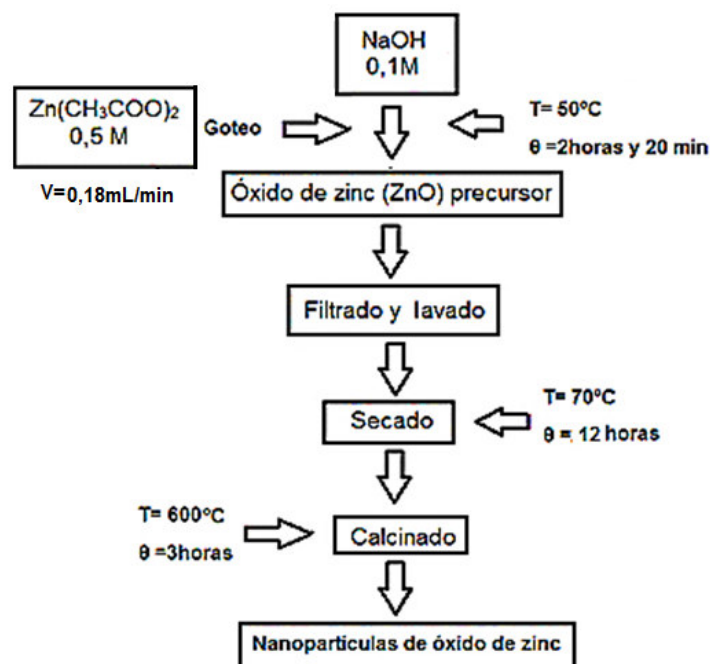
Para la síntesis se disolvió NaOH en 250mL de agua desionizada a una concentración de 0,1 M. La solución resultante se trató bajo agitación constante y a una temperatura de reacción de 50°C. Después de obtener la temperatura deseada, se midió el pH (13.02) de la solución con ayuda del pH-metro y se adicionó lentamente 25mL (0,18mL/min) de la solución de $Zn(CH_3COO)_2$ al 0,5 M (goteo durante 2horas y 20 min) hasta llegar a un pH 7. Este procedimiento se llevó a cabo bajo agitación magnética dando como resultado la precipitación inmediata de NPs-ZnO y el color de la solución cambia de incoloro a blanco. El compuesto formado se filtró empleando papel Whattman #40, se lavó varias veces con agua destilada y se secó en la estufa a una temperatura de 70°C durante 12 horas. Luego se llevó a calcinación a una temperatura de 600°C por 3 horas.

El diagrama de flujo del procedimiento sintético para las NPs-ZnO por el método de precipitación se muestra brevemente en el esquema 1.

Reaccion global:



Ecuación 1: Reacción de síntesis de NPs-ZnO por el método de precipitación⁵⁷



Esquema 1. Diagrama de flujo del procedimiento sintético de las NPs-ZnO obtenidas por el método de precipitación.

4.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc

4.2.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

Las fases cristalinas de las NPs-ZnO fueron identificados por Difracción de Rayos-X (XRD), para lo cual se empleó el difractómetro XPERT-PRO modelo X'Pert MPD, de la marca PANalytical del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Difracción de Rayos X de la Universidad de Complutense de Madrid, que usa una fuente de $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1.54060\text{\AA}$, 40 kV y 30 mA. El rango de la medida fue realizada en 5 a 80° (2θ), con un paso de $0,03$ grados y un tiempo de 50 segundos por paso, con un tiempo aproximado de 16 minutos. El tamaño medio de los cristalitas se calculó empleando el programa X'Pert HighScore Plus v4 de Panalytical, el cual emplea el estándar: NIST SRM660b, LaB_6 , cuyo ancho de sus picos ($30,42^\circ$ y $37,48^\circ$) son conocidos. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

4.2.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Los diámetros hidrodinámicos de las NPs-ZnO dispersados en agua desionizada, con una concentración de 10ppm, fueron caracterizados por Dispersión de luz Dinámica (DLS) usando el Analizador de Tamaño de Nanopartículas NICOMP 380 de la marca PARCTICLE SIZING SYSTEMS del laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química – UNMSM. Este instrumento emplea un láser a 12 mW de He-Ne, que opera a 632,8nm con el ángulo de medición fijo de 90°. La muestra fue medida a temperatura de 25°C. La distribución del tamaño fue determinado a un tiempo de sonicación de 60 minutos.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y distribución de las NPs-ZnO se caracterizó por Microscopía electrónica de barrido (SEM), marca JEOL, modelo JSM-7600F, del Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad de Complutense de Madrid-España. El instrumento se operó a 15 kV y 10mA de voltaje de aceleración. El análisis elemental sobre las partículas individuales se realizó utilizando el equipo Oxford X-MAX Silicon Drift Detector (SDD) equipada al SEM (JSM-7600F). Utilizado para la determinación de la composición elemental y la pureza de la muestra en % peso y % atómico.

4.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la marca JEOL, modelo JEM-2100HT del Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad de Complutense de Madrid-España. Todas las mediciones TEM se realizaron

con una suspensión de 100 mg/L. Para cada medición, 1 mL de la solución coloidal se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se dejaron secar durante 5 min.

4.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier fue realizado utilizando el espectrofotómetro Lambda 7600, con un rango de barrido entre 400-4000 cm^{-1} , a una resolución de 8 cm^{-1} y número de barridos de 4, del laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales de la sección de Ingeniería Mecánica-PUCP. Para la preparación de la pastilla, se pesa 2mg de la muestra y se mezcla en un mortero de agata con 60mg de KBr (2mg Muestra/60mg KBr), hasta obtener una mezcla homogénea. Seguidamente se coloca en el contenedor de la pastilla y se prensa a 10MPa por 5min.

4.2.6. Espectroscopía UV-visible

El espectro UV-visible de las NPs-ZnO suspendido en agua desionizada, fue registrado con el espectrofotómetro PG INSTRUMENTS modelo T80+, en un rango de 300-400 nm del laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química – UNMSM. La muestra (50mg NPs-ZnO/100mL agua desionizada) fue dispersada por sonicación previo a la medida por 60 min.

4.3. Tratamiento e incorporación de las nanopartículas

4.3.1. Tratamiento de las placas de acero

El espesor de láminas de acero galvanizado, comercial (CS) tipo B, a emplear fue de 4,0cm x 5,0cm. Las muestras se pulieron con papeles de esmeril N° 400-1800, seguido se desengrasaron utilizando acetona comercial, posteriormente se lavó con agua desionizada y se secó en un horno a 40°C durante 2 horas.

4.3.2. Incorporación de las nanopartículas

Las NPs-ZnO se añadieron a la matriz en la pintura esmalte alquídica utilizando un mezclador de mortero. El contenido de NPs-ZnO incorporados a la pintura fueron de 0,1; 0,5; 1,0 y 5,0% w y las mezclas se agitaron hasta homogeneidad. Las pinturas líquidas se aplicaron sobre un sustrato de acero mediante inmersión y luego secadas a 100 °C durante 1h en una estufa.

4.4. Evaluación de la incorporación de las NPs-ZnO en la pintura esmalte por FT-IR y GI-XRD

4.4.1. Evaluación por FT-IR

La evaluación de la incorporación NPs-ZnO se demostró en forma comparativo a través de la técnica instrumental FTIR, por la presencia del pico entre 500-400cm⁻¹, que es debido al enlace Zn-O. Para la evaluación se empleó 2mg del composito Pintura-NPs-ZnO con 60mg KBr, y un barrido entre 400-4000 cm⁻¹, a una resolución de 8 cm⁻¹ y número de barridos de 4.

4.4.2. Evaluación por Difracción de Rayos–X de Incidencia Rasante (GI-XRD)

Para la evaluación de la incorporación se empleó un Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO-MRD, del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Difracción de Rayos X de la Universidad de Complutense de Madrid- España, con las siguientes características: Un goniómetro de alta resolución en configuración horizontal equipado con tubo de rayos X de Cu de longitud de onda $K_{\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$ y una cuña euleriana como plataforma porta muestras. Se tomó parámetros de ángulo de incidencia de $0,0^{\circ}$ y $5,0^{\circ}$, tiempo de paso de 5s y tamaño de paso de $0,04^{\circ} [^{\circ}2\theta]$.

4.5. Ensayos térmicos del compuesto Pintura-NPs-ZnO

Los ensayos térmicos permitieron evaluar los cambios que sufren estos compósitos, en comparación con una pintura esmalte tradicional.

4.5.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las muestras a estudiar fueron sometidas a este análisis, empleado el equipo TGA de la marca Perkin Elmer y modelo STA 6000 del laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales de la sección de Ingeniería Mecánica-PUCP, mediante un proceso de isothermas a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a un barrido de 20°C hasta 600°C con una atmosfera no oxidante empleando nitrógeno. Se obtuvieron gráficas que reportan las diferentes transformaciones que sufren estas, como: descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc.

4.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las muestras a estudiar fueron sometidas a este tipo de análisis térmico diferencial para lo cual se empleó el equipo DSC de la marca Perkin Elmer y modelo DSC 4000 del laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales de la sección de Ingeniería Mecánica- PUCP. El análisis se realizó mediante un proceso de isothermas desde una temperatura inicial de 20°C hasta una final de 450°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min con una atmósfera no oxidante empleando nitrógeno. Se obtuvieron termogramas que reportan la transición de la desnaturalización del material y transformaciones que estas sufren.

4.6. Ensayos de corrosión empleando una solución salina de NaCl 3,5%w.

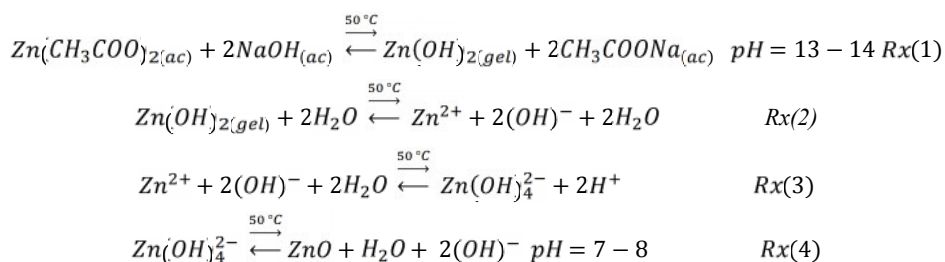
El ensayo de corrosión permitió simular a nivel de laboratorio la corrosión natural, ya que se expone al material colocado en su interior a un ambiente corrosivo.

La solución empleada fue NaCl al 3,5%w. Las placas metálicas tanto las recubiertas con los compósitos como con la pintura tradicional fueron sumergidas bajo solución salina y la evaluación de la corrosión fue realizada mediante un monitoreo por imágenes de la formación del óxido sobre la superficie de la capa de pintura durante un tiempo de 45 días a condiciones normales.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc

En el esquema 2 se muestra la síntesis de las NPs-ZnO, la cual se llevó a cabo siguiendo el mecanismo de precipitación y con los datos termodinámicos reportados en la tabla 1, que fueron reportado por Wu C.⁸¹ y Vaezi M.R.⁸², el cual explica que el $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ puede convertirse en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ coloidal bajo una solución alcalina ($\text{pH}=13-14$), como se muestra en la *reacción (1)*. Durante el proceso hidrotérmal, parte del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ coloidal se disocia a Zn^{2+} y OH^- de acorde a la *reacción (3)*. Cuando la concentración de Zn^{2+} y OH^- alcanzan el grado de súper saturación de ZnO, núcleos de ZnO se formarán de acuerdo a la *reacción (4)*. La calcinación a 600°C favoreció la formación del ZnO, además de la cristalización y el crecimiento de las nanopartículas. Se obtuvo un rendimiento de reacción de 64%. El posible proceso y esquema de reacción puede ser expresado en la figura 17.



Esquema 2: Etapas de síntesis de NPs-ZnO por el método de precipitación⁸¹

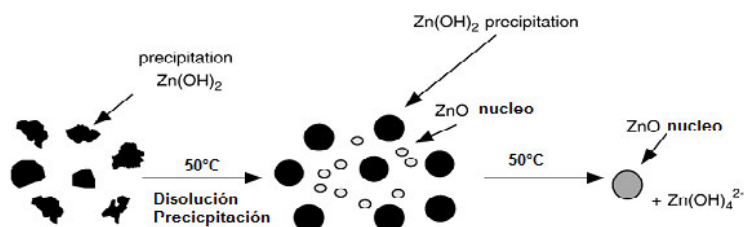


Figura 17: Esquema de reacción de la síntesis de NPs-ZnO⁸¹

Tabla 1: Datos termodinámicos de la síntesis de NPs-ZnO^{84,85}

$\Delta\text{Hrx}(50^\circ\text{C})$ (Kj/mol)	$\Delta\text{S}(50^\circ\text{C})$ (Kj/mol.K)	$\Delta\text{G}(50^\circ\text{C})$ (Kj/mol)	Reacción
447,86	-5.39	2055,5	Espontánea

5.2. Caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc

5.2.1. Difracción de Rayos-X

La Figura 18 muestra el espectro de difracción de rayos X de las NPs-ZnO. El espectro muestra picos bien definidos a $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 48^\circ, 56^\circ, 63^\circ$ y 68° respectivamente, que eran debido a las difracciones de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) típico de ZnO en la estructura cristalina tipo Wurtzita⁵⁷⁻⁶⁰. El tamaño medio del cristalito de ZnO se muestra en la tabla 2, el cual se estimó por comparación tomando uno de los máximos picos de difracción de un patrón de LaB₆ y de acuerdo con la ecuación de Scherrer, el tamaño del cristalito se encuentra entre 72 y 81 nm aplicado a los picos principales 37.48° y 30.42° respectivamente.

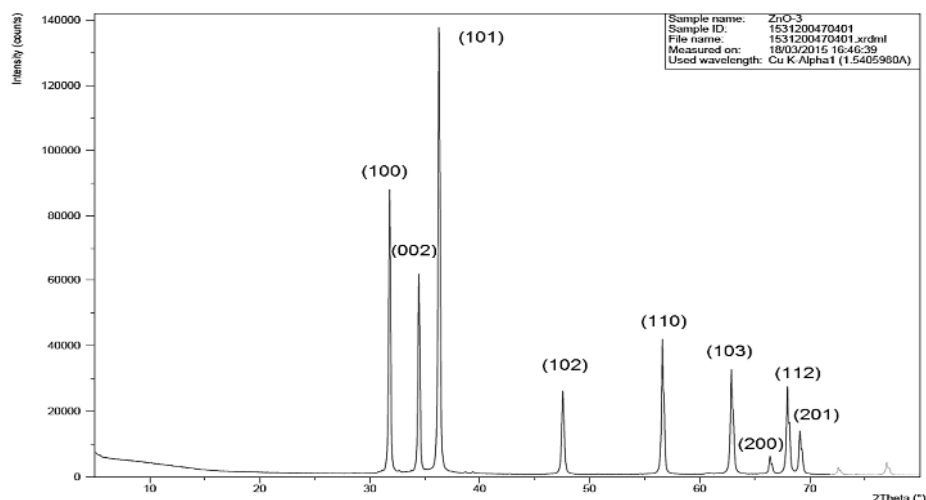


Figura 18: Difractograma de rayos X de las NPs-ZnO

De acuerdo a la fórmula de SCHERRER:

$$Tamaño\ de\ cristalito\ (D_P) = K * \frac{\lambda}{B_{tamaño} * \cos\theta} \quad B_{tamaño} = B_{obs} - B_{std.}$$

$\lambda\ K\alpha_1$: 1,540598 Å y $K = 0,9$

Tabla 2: Tamaño de cristalito determinado por XRD

Muestra	B obs. [°2θ]	B std. [°2θ]	Peak pos. [°2θ]	B struct. [°2θ]	Crystallite size [Å]
1531200470401	0.160	0.058	31.768	0.102	810
1531200470401	0.168	0.052	36.254	0.116	721

Estándar: NIST SRM660b, LaB₆, picos a 30.42° y 37.48°

5.2.2. Dispersión dinámica de Luz (DLS)

El tamaño hidrodinámico de las NPs-ZnO se analizaron utilizando analizador de tamaño de partícula DLS se muestran en la figura. 19. El histograma de intensidad (Figura 19a), volumen (Figura 19b) y la distribución del número (Figura 19c), muestran el tamaño de las nanopartículas que poseen un tamaño medio de $88,3 \pm 0,62$ nm, tabla 3.

El histograma de la distribución de intensidad muestra el pico máximo de la aglomeración debido interacciones intermoleculares débiles, los cuales fue confirmada también por el histograma de distribución del volumen^{14, 60, 61}. La función de autocorrelación presenta una sola pendiente. Ésta nos da información sobre la monodispersión que da la distribución que presentan las NPs-ZnO.

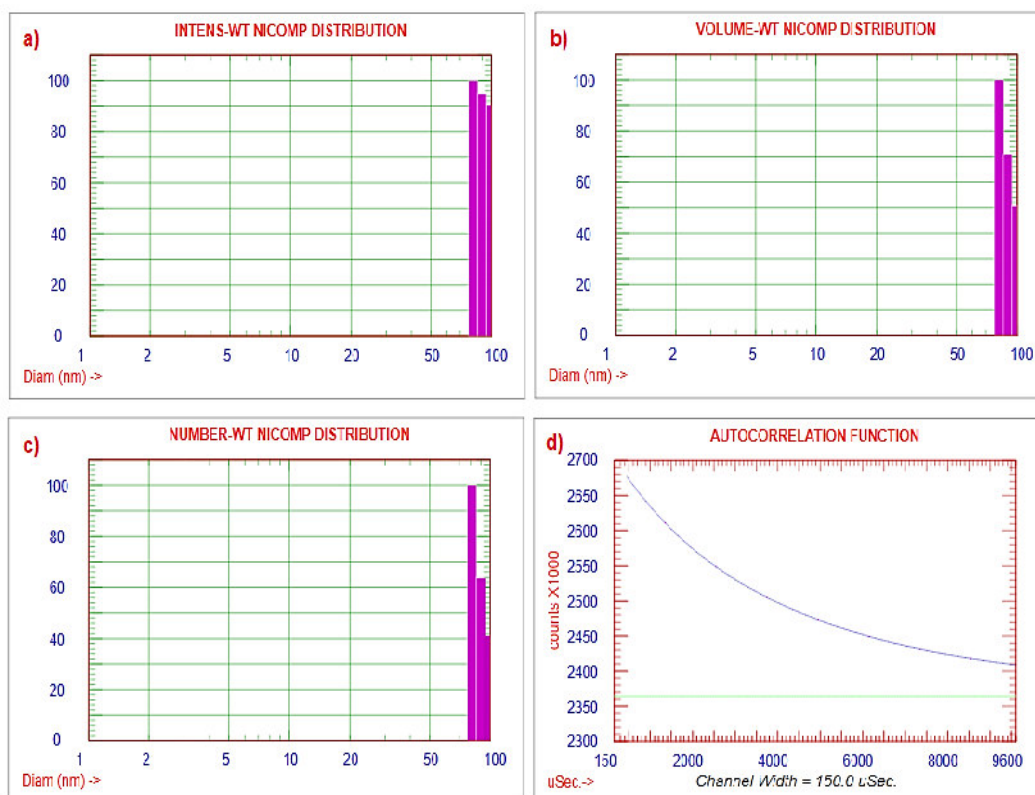


Figura 19: Histograma de la distribución del tamaño de partícula obtenida por DLS (a) distribución de la intensidad, (b) la distribución del volumen , (c) la distribución de número y (d) la función de correlación

Tabla 3: Tamaño hidrodinámico de las NPs-ZnO

<i>Pico</i>	<i>Medida del Diámetro (nm)</i>	<i>Desviación Estándar (nm)</i>	<i>%Volumen</i>
1	88,3	0,62	100

5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM de las NPs-ZnO en polvo (Figura 20a) muestran que la mayoría de éstas presentan una morfología semi-esférica y además se agregan severamente. Esta agregación de nanopartículas o formación de nanopartículas más grandes se debe a alta energía superficial de las nanopartículas¹⁸. Como puede verse el tamaño de los NPs-ZnO está en el rango de unos pocos cientos de nanómetros (Figura 20b), y su tamaño promedio de aproximadamente 100 ± 24 nm¹⁴⁻⁶¹. En la figura 21 (a-b) se muestra el espectro de EDS típico que confirma la presencia de elementos de zinc y oxígeno como indicación de la formación de nanopartículas de óxido de zinc. El espectro muestra una fuerte intensidad máxima de Zn ($95,5 \pm 0,02\%$) a 1,1 keV. También se encontraron picos de oxígeno a 0,6 keV que confirma la presencia de la molécula de oxígeno debido a su forma de óxido de zinc y no se detectó ningún pico relacionada con cualquier impureza por lo que se confirma que las NPs-ZnO sintetizadas son puras. El análisis elemental de las nanopartículas indicaron un porcentaje en peso de 82,97%:17,03% y porcentaje atómico 54,37%:45,63% de Zn:O respectivamente^{11, 13, 62}.

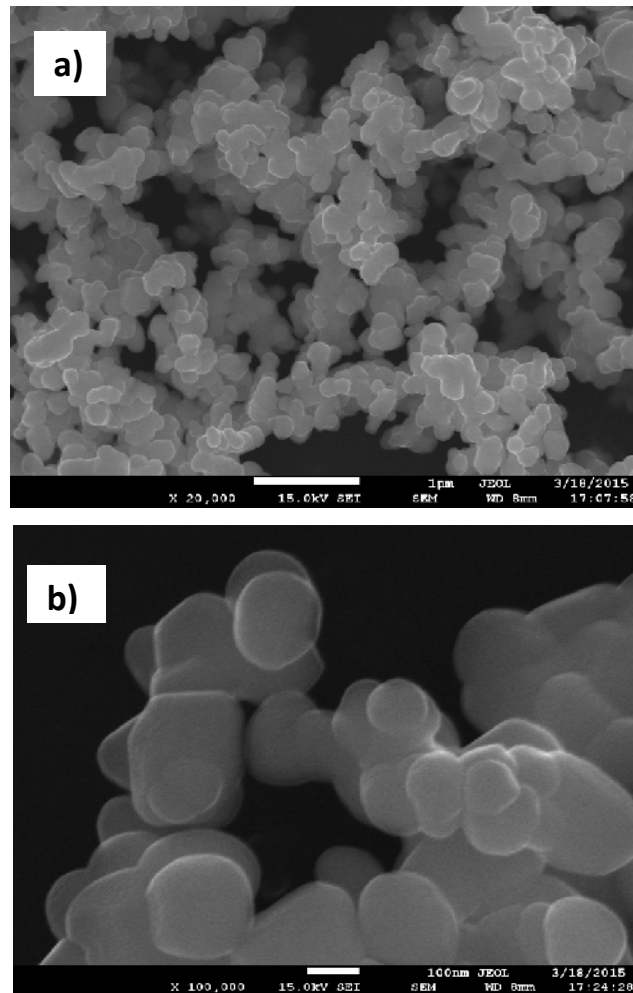
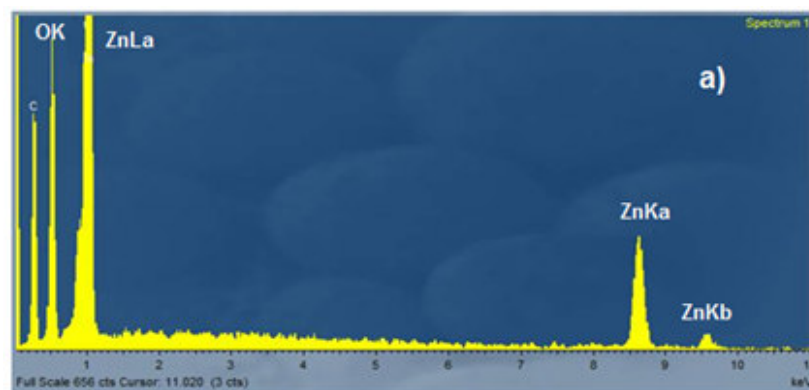


Figura 20: Imágenes SEM de NPs-ZnO a baja (a) y a alta resolución (b)



Elemento	Energia (keV)	%Peso	%Atómico
OK	0,52	17,03	45,63
ZnLa	1,05	82,97	54,37
ZnKa	8,65		
ZnKb	9,60		
Total		100,00	100,00

b)

Figura 21: Espectro EDS tomado de una región (a) y el análisis elemental de ZnO (b).

5.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La micrografía TEM de las NPs-ZnO (figura 22a) mostró una distribución homogénea en la escala de medición de 100 nm¹². Las nanopartículas presentan una morfología semi-hexagonal y una amplificación superior en la micrografía HR-TEM (figura 22b), es compatible con la naturaleza cristalina del ZnO nanopartícula en el plano basal de la estructura tipo wurtzita^{4,5}. La distribución del tamaño de partícula se ha calculado mediante el análisis de la imagen TEM con un promedio tamaño de 90,4±10,6 nm⁹. El tamaño de partícula observada en la medición TEM es más grande que el tamaño de los cristalitos (72-80 nm utilizando medición XRD), que es debido a la aglomeración de los cristalitos en las nanopartículas^{14-18,63}.

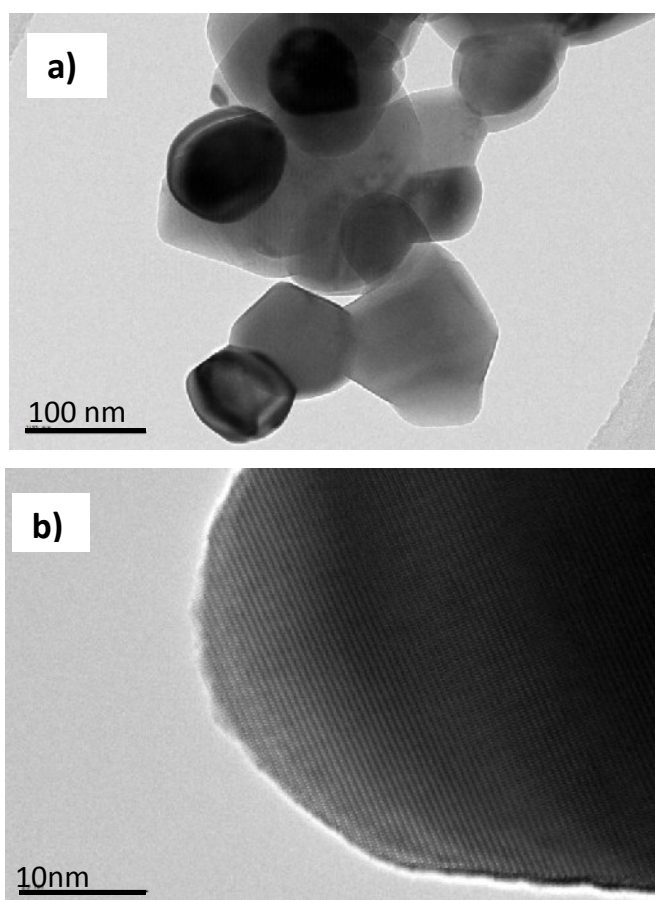


Figura 22: Imagen TEM de NPs-ZnO obtenidas por el método de precipitación (a) y de alta resolución de un plano de la estructura tipo wurtzita (b)

5.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

El enlace químico de las NPs-ZnO sintetizados se examinó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)^{57,60}. Las bandas características exhibidos por FT-IR de las nanopartículas de óxido de zinc se muestran en la figura 23.

La primera banda se observa a partir de los 400 cm^{-1} a 500 cm^{-1} el cual es debido a las vibraciones del enlace Zn-O de las nanopartículas^{55,64}. La segunda banda entre los 3200 cm^{-1} a 3450 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del enlace O-H del H_2O inducida por la humedad⁶⁵. La forma del espectro está relacionada con la humedad de la muestra.

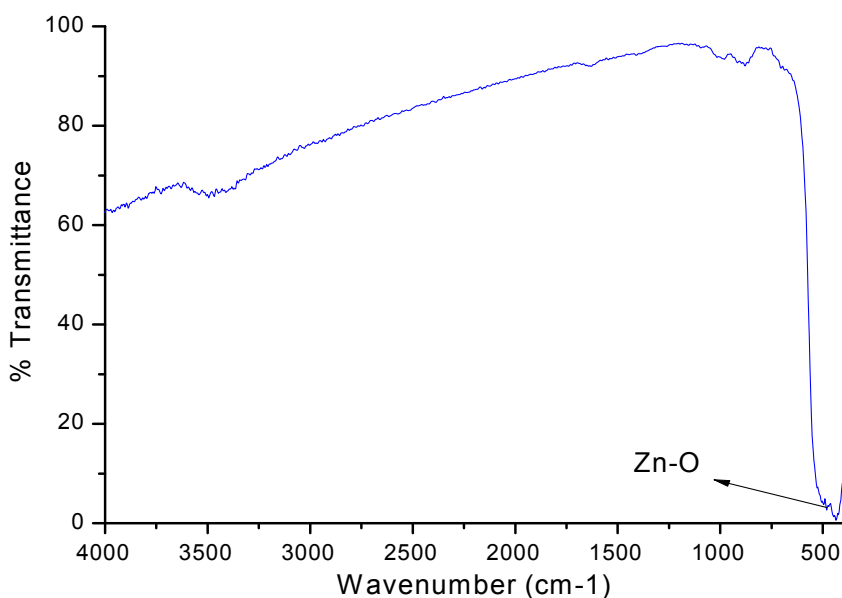


Figura 23: Espectro infrarrojo de las NPs-ZnO

5.2.6. Análisis por Espectrofotometría UV-visible

El espectro UV-Vis de las NPs-ZnO (Figura 24) dispersos en agua desionizada presentan una absorción a 375nm, el cual es una banda significativa y característico de absorción del ZnO (a) de estructura

hexagonal tipo wurtzita¹⁶. El ancho de banda (b) está relacionado con el tamaño de partícula y así como a la formación de fases de las NPs-ZnO. La **zona A** del espectro de absorción UV-Vis está relacionado con el efecto de dispersión de luz resonante (RLS). El efecto RLS surge de un aumento de la luz dispersa en las proximidades de una banda de absorción. La ocurrencia de éste fenómeno está relacionado con un fuerte acoplamiento electrónico entre cromóforos adyacentes, el tamaño y la geometría del agregado resultante, y la absorbancia molar intensa de los componentes monoméricos⁸³ como los son los complejos formados en la dispersión de las NPs-ZnO en agua desionizada: $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^{2-}$, ZnO_2^{2-} y ZnO_2H^- . La **zona B** del espectro está asociada a la fuerte absorción de las NPs-ZnO. La banda prohibida (3,33eV) para la muestra sintetizada se estimó de acuerdo con la ecuación de Planck ($E_g = hc/\lambda$), en la que E_g es la energía de intervalo de banda, $h = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eVs}$, $c = 2,99 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ y λ es la longitud de onda de 375nm^{62,63}.

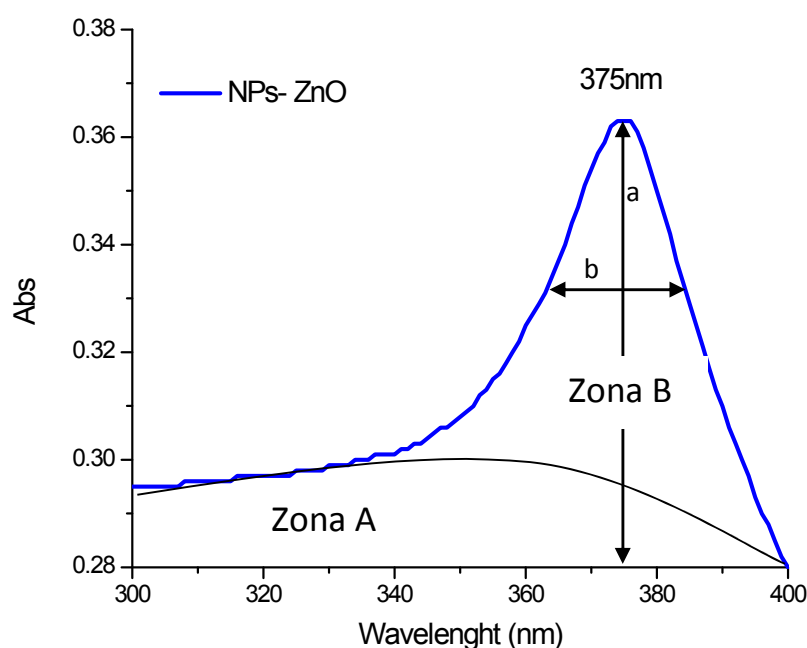


Figura 24: Espectro UV-visible de las NPs-ZnO dispersas en agua desionizada

5.3. Tratamiento e incorporación de las nanopartículas

Las NPs-ZnO se dispersaron en la matriz de la pintura esmalte en cantidades de 0,1; 0,5; 1,0 y 5,0% w como se muestran en la figura 25. Se llevó acabo el análisis superficial de la capa de pintura esmalte con NPs-ZnO a través de fotografías y se ha observado que las nanopartículas en 0,1 y 0,5%w no efectuaron cambios significativos en la superficie de la capa de pintura (ver figura 25a-25b), mientras que para 1,0 y 5,0%w, éstas nanopartículas se aglomeran en la superficie (ver figura 25c-25d). La coloración de la pintura no sufrió ningún cambio, ya que las partículas menores 100 nm pueden aumentar la transparencia de la película en la región de longitud de onda visible de luz²³.

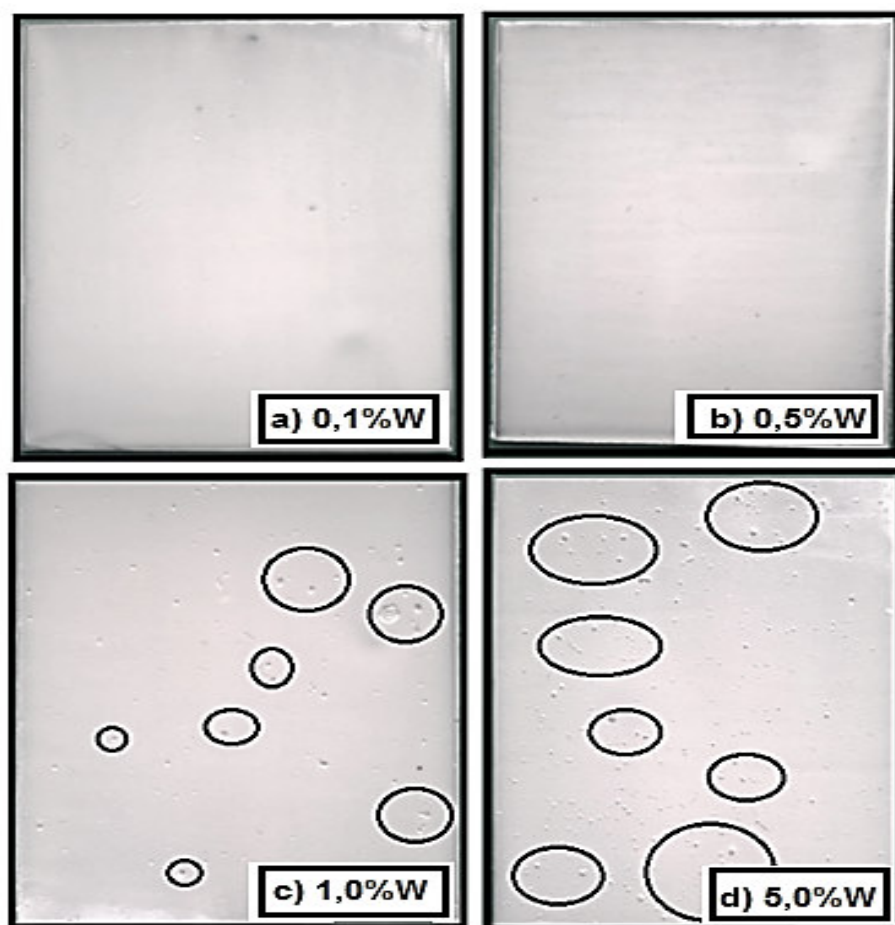


Figura 25: Análisis Superficial de las capas de pintura esmalte con NPs-ZnO dispersadas en proporciones: a) 0.1%W, b) 0,5%W, c) 1,0%W y d) 5,0%W

5.4. Evaluación la incorporación de las nanopartículas en la pintura esmalte por FT-IR y GIXRD

A partir del análisis superficial mencionado anteriormente, se evaluó la incorporación de las NPs-ZnO en la pintura esmalte empleando el composito Pintura-0,5%wNPs-ZnO.

5.4.1. Evaluación por FT-IR

Espectroscopia FT-IR se utilizó para evaluar si las nanopartículas se encuentran presente sobre la superficie de la película de pintura y se utilizó la relación (2mg-muestra/60mgKBr) para todas las evaluaciones. La figura 26 muestra la superposición de espectros de las NPs-ZnO (a), de la pintura (b) y de la muestra 0,5% de NPs-ZnO en pintura (c).

En el espectro (a), el pico que se observa a partir de 400cm^{-1} - 500cm^{-1} es debido a vibraciones de las nanopartículas de Zn-O, mencionado anteriormente.

El espectro (b) de la pintura esmalte, al tener como componente principal a la resina alquídica, presentan una banda de absorción entre los $3390\text{-}3232\text{ cm}^{-1}$ que representa al grupo OH. Las bandas 2927 y 2854cm^{-1} , corresponden a alcanos mientras que a 1724 cm^{-1} indica la presencia de ésteres (tensión C=O) y a 1265 cm^{-1} tensión C-O-C . La banda de adsorción entre $550\text{-}450\text{cm}^{-1}$ corresponde a los alcanos de cadena larga^{20,22,24,25}. Lo mismo se puede decir de las bandas de absorción del espectro del composito Pintura-NPs-ZnO (c), pero existe una diferencia en el %T, debido a la dispersión homogénea de las nanopartículas sobre la matriz polimérica y la formación de interacciones intermoleculares. (Ver Tablas 4,5 y 6).

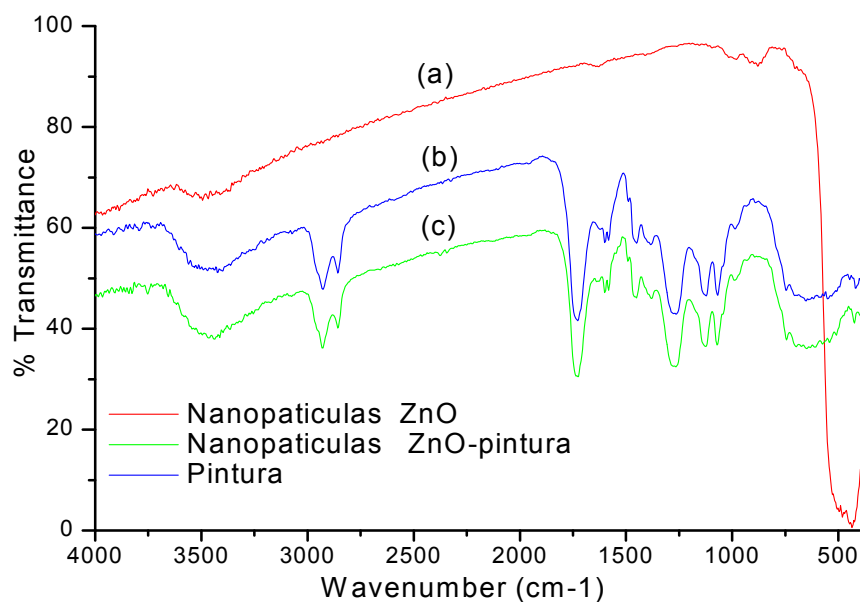


Figura 26: Espectro FTIR del compuesto, NPs-ZnO dispersas en la pintura esmalte

Tabla 4: Datos obtenidos del espectro de la pintura y Pintura-0,5%w NPs-ZnO

Pintura		Pintura-NPs ZnO	
Grupo Funcional	Wavenumber (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Wavenumber (cm ⁻¹)
(OH) ⁻	3432	(OH) ⁻	3448
alcanos	2927	alcanos	2927
	2854		2854
tensión C=O	1724	tensión C=O	1724
tensión C-O-C	1265	tensión C-O-C	1265
alcanos de cadena larga	516	alcanos de cadena larga	640
	466		470

Tabla 5: Porcentaje en Transmitancia de la pintura y Pintura-0,5%w NPs-ZnO

Pintura		Pintura-NPs-ZnO	
Wavenumber (cm ⁻¹)	%T	Wavenumber (cm ⁻¹)	%T
3432	51.58	3448	38.48
2927	48.87	2927	36.93
2854	51.96	2854	41.19
1724	42.70	1724	31.93
1265	40.09	1265	33.09
1037	47.74	1068	37.32
516	46.19	640	36.19
466	48.87	470	41.96

Tabla 6: Datos obtenidos del espectro de las NPs-ZnO

NPs-ZnO		
Wavenumber (cm ⁻¹)	%T	Grupo Funcional
485	3.30	Zn-O

5.4.2. Evaluación por Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante (GIXRD)

Con el fin de obtener una mejor comprensión de la estructura de la capa (pintura-NPs-ZnO) y ver si la incorporación de las nanopartículas se encuentra en la superficie de la capa, debajo o entre el soporte y la capa, se realizaron estudios de difracción de incidencia rasante (GIXRD). Esta técnica se puede aplicar al estudio de películas delgadas debido a que es posible distinguir la dispersión de sustancias en la capa de soporte. Las mediciones se llevaron a cabo tomando las condiciones mencionadas anteriormente⁶⁶⁻⁶⁷.

La figura 27 muestra el difractograma de la capa (pintura-0,5%wNps ZnO) a un ángulo de incidencia de $\theta = 0^\circ$ y por análisis de fases, se observan los componentes de la pintura (ver tabla 7). Mientras que en la figura 28, a un ángulo de incidencia $\theta = 5^\circ$, se puede observar algunos picos característicos del ZnO (ver tabla 8), además de algunos componentes de la pintura y sustrato metálico⁶⁸⁻⁷⁰. De acuerdo a este estudio las nanopartículas de óxido de zinc se encuentran en la superficie de la película de pintura.

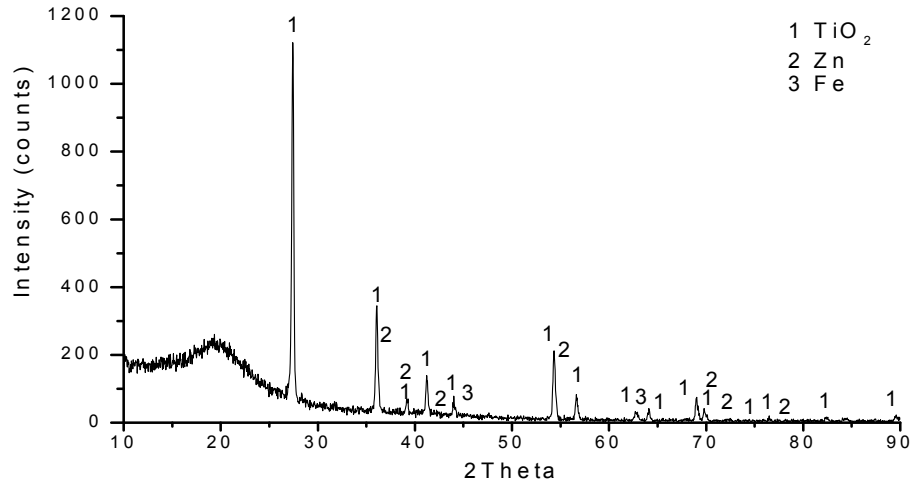


Figura 27: Difractograma por incidencia rasante de la capa (pintura-0,5%wNPs ZnO) a un ángulo de incidencia de 0°.

Tabla 7: Análisis de fases de Difracción de Rayos-X de Incidencia Rasante ($\theta = 0^\circ$), de la capa (pintura-0,5%wNPs NPs ZnO)

Visible	Code	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	1	01-072-1148	Rutile	Ti O ₂
*	2	03-065-3358	Zinc	Zn
*	3	00-006-0696	Iron, syn	Fe

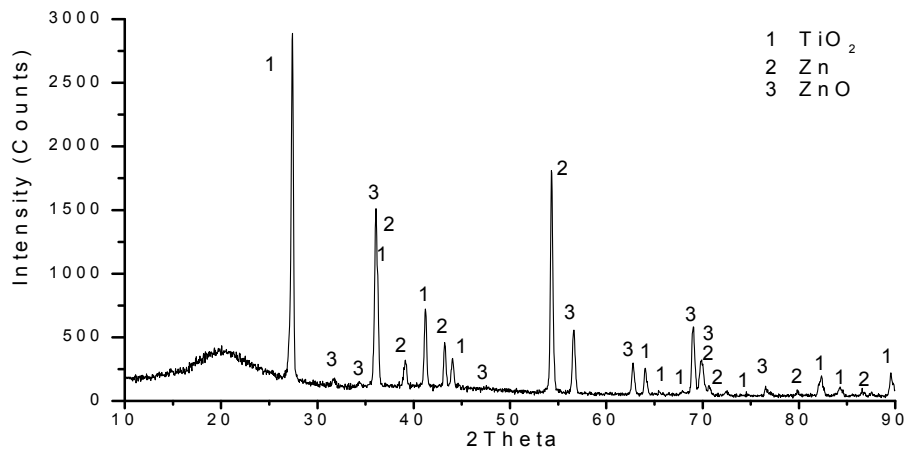


Figura 28: Difractograma por incidencia rasante de la capa (pintura-0,5%wNPs NPs ZnO) a un ángulo de incidencia de 5°.

Tabla 8: Análisis de fases de Difracción de Rayos-X de Incidencia Rasante ($\theta = 5^\circ$), de la capa (pintura-0,5%wNPs NPs ZnO)

Visible	Code	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
*	1	01-072-1148	Rutile	Ti O ₂
*	2	03-065-3358	Zinc	Zn
*	3	01-070-2551	Zincite, syn	Zn O

5.5. Ensayos térmicos del compuesto Pintura-NPs-ZnO

A partir del análisis superficial mencionado anteriormente, se evaluó la resistencia a la degradación térmica y la aceleración del secado de los compositos Pintura-0,1%wNPs-ZnO y Pintura-0,5%wNPs-ZnO.

5.5.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA) para examinar la estabilidad térmica de la pintura esmalte y de los compositos Pintura-0,1%wNPs-ZnO y Pintura-0,5%wNPs-ZnO. En la figura 29 se observa la curva termogravimétrica tomado de la pintura esmalte, el cual presenta una pérdida de peso inicial aproximadamente de 0,86% a una temperatura entre 100-150°C, debido a la pérdida de humedad. En el caso de la pintura esmalte con 0,1% y 0,5% de NPs-ZnO, los resultados indicaron pérdidas de humedad de 1,19% y 0,84% respectivamente.

Las segundas pérdidas de peso se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas entre 200 y 600 °C, donde la pérdida de peso después de 300° corresponde a la descomposición del polímero de la pintura esmalte.

En comparación con los compositos, la descomposición del polímero para Pintura-0,1%-NPs-ZnO se mantiene similar, mientras que la descomposición del polímero se redujo en aproximadamente en 5,0% para el caso de Pintura-0,5%-NPs-ZnO, ésta reducción esta relacionados con la interacción fuerte en la interfaz de las NPs-ZnO y el material polimérico de la pintura⁷¹.

Las pérdidas totales para la pintura esmalte de 52,34%W, mientras 54,61%W y 49,17%W para los compositos con 0,1W% y 0,5%W de NPs-ZnO respectivamente.

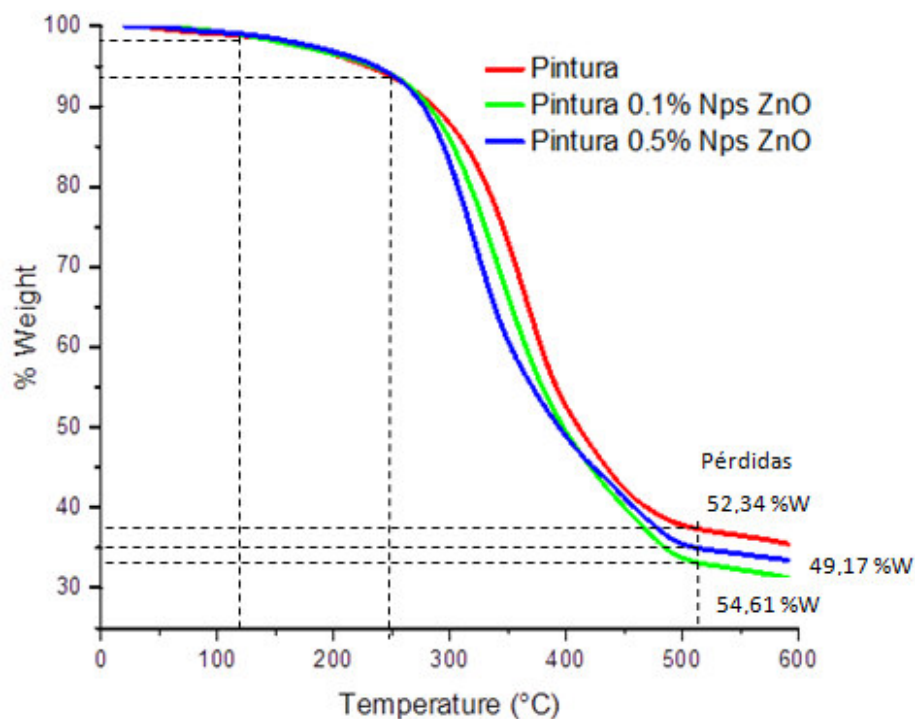


Figura 29: Análisis termogravimétrico (TGA) de pintura, pintura con 0,1% NPs ZnO y pintura con 0,5% NPs ZnO

5.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se empleó calorimetría diferencia de barrido para estudiar el comportamiento de curado de la pintura esmalte y de los composites de Pintura-0,1%NPs-ZnO y Pintura-0,5%NPs-ZnO. Los termogramas DSC se muestran en la figura 30 y los valores de entalpía de curado de las muestras se observaron a partir de los diagramas DSC (Tabla 9), donde los primeros picos endotérmicos por debajo de 100 °C están asociados a la evaporación del agua. Los picos que caen en el intervalo de temperatura de 250-350 °C están relacionados con la entalpía de curado²².

La entalpía de curado de la pintura esmalte disminuye de 23,12 mW a 21,69 mW y a 20,96 mW para los composites de pintura con 0,1%w y 0,5%w en NPs-ZnO respectivamente. Esta disminución de la entalpía está relacionada con el impedimento estérico y las interacciones físicas entre revestimiento y nanopartículas que conducen a aumento de la viscosidad de la pintura antes

del curado. También las nanopartículas pueden reducir la densidad de reticulación del revestimiento al afectar a su comportamiento de curado⁷².

Tabla 9: Valores de la entalpía de curado de la pintura esmalte con 0,0; 0,1; 0,5%W de NPs-ZnO obtenidas a partir termogramas de DSC.

Muestra	Pico 1	Pico 2
	Heat Flow (mW)	Heat Flow (mW)
0 NPs ZnO	21,24	23,12
0,1 NPs ZnO %	20,78	21,69
0,5 NPs ZnO %	20,36	20,96

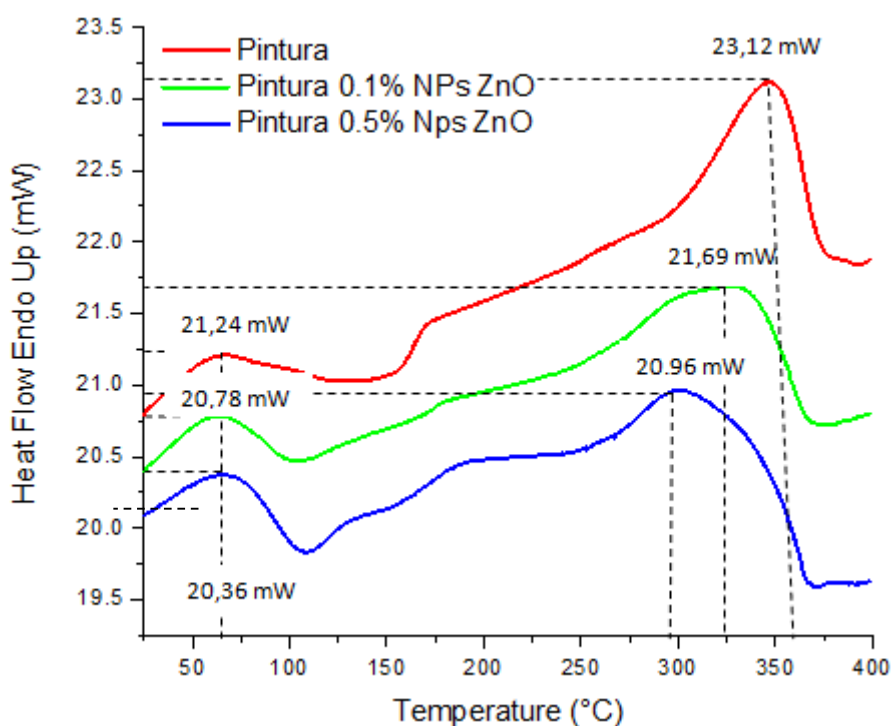


Figura 30: Termograma de la pintura esmalte, pintura con 0,1%NPs ZnO y pintura con 0,5%NPs ZnO empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5.6. Ensayos de corrosión empleando una solución salina de NaCl 3,5%w

Las placas de acero recubiertas con los compositos fueron sometidas a un ataque químico en medio salino para la evaluación de la resistencia a la corrosión, por un tiempo de monitoreo de 45 días a partir de fotografías y se muestran en la figura 31. El composito con 0,1%w de NPs-ZnO presentó leve resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de óxido de férrico, que comúnmente se denomina herrumbre, mientras que las de 0,5%w tienen mayor de resistencia, la cual está asociado a la gran área superficial que ofrecen las nanopartículas, que además son capaces de crear una barrera física contra la difusión de compuestos corrosivos en la capa de pintura y en la superficie del metal a través de la fuerte interacción en el interfaz de las NPs-ZnO y la resina alquídica de la pintura esmalte. También reducen el alcance de materiales corrosivos a la superficie metálica, lo que permite aumentar la vida útil de la estructura²².

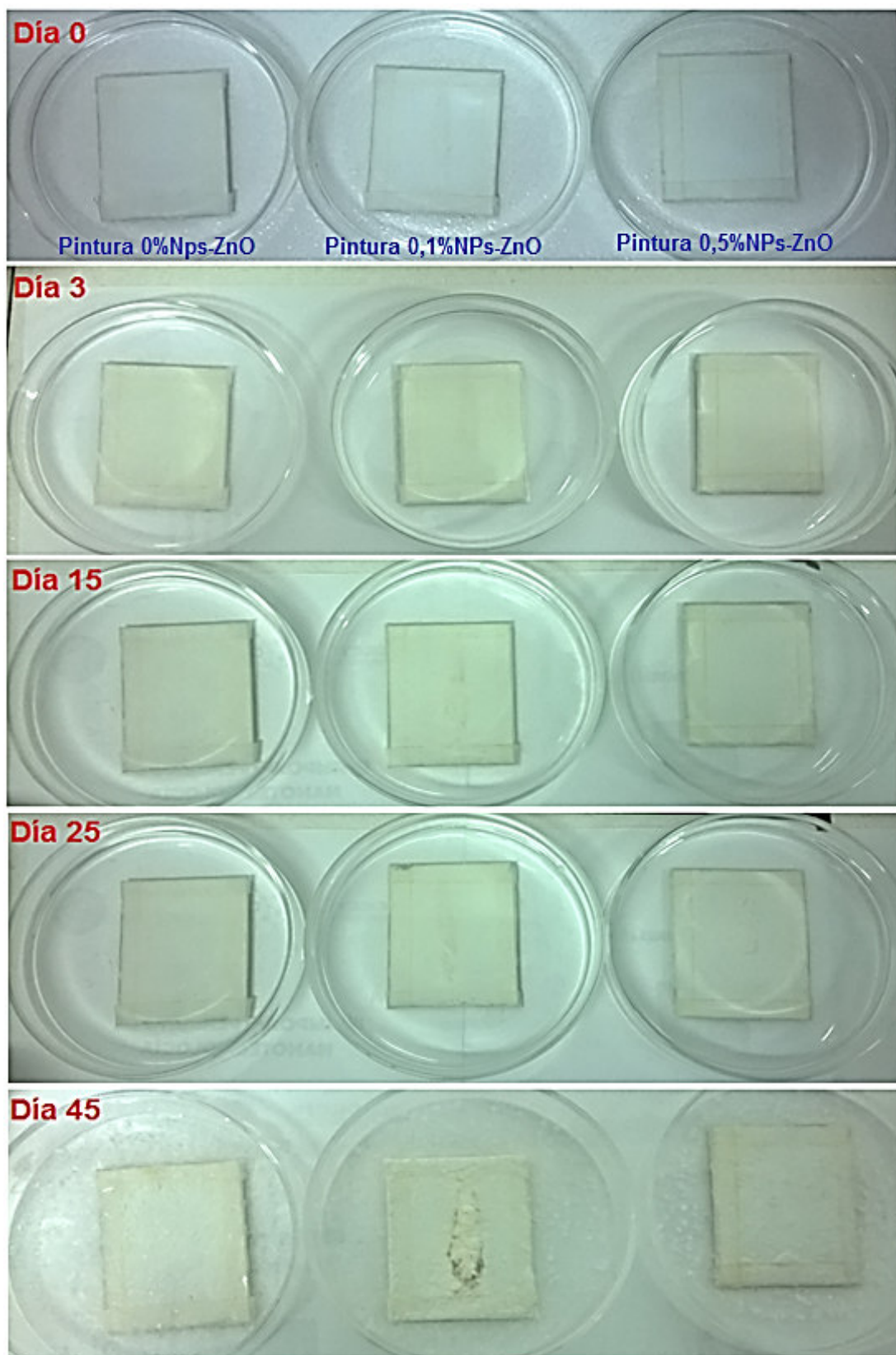


Figura 31: Monitoreo del ensayo de corrosión de las placas recubiertas con pintura 0,0%, 0,1% y 0,5%W de NPs-ZnO

VI. CONCLUSIONES

- Se han sintetizado NPs-ZnO a partir del método de precipitación, utilizando el acetato de zinc como precursor a 50°C con un rendimiento de 64%.
- El difractograma de las nanopartículas, muestra picos característicos de la estructura hexagonal del tipo Wurtzita. El tamaño medio del cristalito de ZnO, se estimó por comparación de picos de difracción de un patrón de LaB₆ y de acuerdo con la ecuación de Scherrer, el tamaño medio del cristalito fue aproximadamente 72-81nm.
- Las micrografías SEM muestran que la mayoría de nanopartículas presentan una morfología semi-esférica y además se agregan severamente. El espectro de EDS confirma la presencia de elementos de zinc y oxígeno como indicación que nanopartículas sintetizadas son puros ZnO. El tamaño de las nanopartículas de ZnO medidas por TEM, muestran tamaño medio de $90,4 \pm 10,6$ nm y una distribución homogénea.
- El tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en la distribución fue de $88,3 \pm 0,62$ nm.
- El espectro infrarrojo de evaluación de la composición química de las nanopartículas presentó una banda de absorción entre $500-400\text{ cm}^{-1}$, que es debido al enlace Zn-O.
- Los resultados del análisis por espectrofotometría UV-Visible de las NPs-ZnO muestran una fuerte absorbancia a 375nm, característico de estas nanopartículas.
- Las adiciones con 0,1% y 0,5% presentan mejor apariencia respecto a las formuladas con 1,0 y 5,0 %w de acuerdo al estudio de las fotografías.
- La evaluación de la incorporación NPs-ZnO se demostró en forma comparativo por la técnica instrumental FTIR, a través de la presencia de la banda entre $500-400\text{ cm}^{-1}$, que es debido al enlace Zn-O y a las bandas características de la resina alquídica de la pintura esmalte, y difracción de

rayos X de incidencia rasante el cual indicó que las NPs-ZnO se encuentran en la superficie de la pintura.

- Los ensayos térmicos por TGA indicaron que se obtuvo una reducción de 0,4% y 5,0% en la descomposición del polímero de la pintura con 0,1 y 0,5% de Nps-ZnO respectivamente, originando un material de mayor resistencia a la descomposición térmica.
- Se redujo la entalpia de curado de la pintura esmalte en 6,20 y 9,40% con adición de 0,1 y 0,5 % de NPs-ZnO respectivamente. Dando a lugar una pintura con mayor velocidad de secado, con respecto a la tradicional.
- Se obtuvo mayor resistencia a la corrosión en pinturas con 0,5% de NPs-ZnO, mientras que a 0,1% fue leve, observadas a partir de las imágenes.

VII. RECOMENDACIONES

- Controlar los parámetros de temperatura y tiempo de goteo del acetato de zinc para facilitar una buena nucleación y obtener nanopartículas monodispersas.
- Agregar un estabilizante como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o polímeros naturales como el almidón, al momento de sonicar las nanopartículas ya que se asegura la estabilidad, dispersión y la no aglomeración, de modo que se requiere menor tiempo de sonicado (120min) para realizar el análisis por DLS.
- Emplear concentraciones entre 5-50 ppm de NPs-ZnO y emplear diferentes solventes como el metanol, etanol y el isopropanol, para evaluar el efecto de la concentración de las NPs-ZnO y del solvente para obtener una buena resolución de la banda de absorción UV-visible.
- En el análisis por FTIR, preparar una pastilla de KBr y otra con nanopartículas, ambas secas, de manera que sean analizadas a pesar de la humedad ganada. De este modo se minimiza la formación de la banda de absorción infrarroja del agua.
- Evaluar la composición química del material empleado como soporte de la capa de pintura (acero) por fluorescencia de rayos X (FRX). Además monitorear por FTIR de la capa de pintura con y sin nanopartículas al final del ensayo de corrosión.
- Realizar los análisis por AFM de la superficie de la capa de pintura-NPs-ZnO soportado en el sustrato para evaluar la topología y las posibles posiciones de las nanopartículas dentro o fuera de la red alquídica de la pintura esmalte.
- Realizar ensayos físicos como: densidad, flexibilidad, dureza, fluidez, tiempo de secado y químicos como pérdidas por ignición, resistencia a agentes químicos, análisis de elementos pesados. Todo ello basado en normas nacionales (Normas técnicas peruanas NTP) o internacionales como las ASTM.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Notas técnicas, Universidad de Sevilla-España, Home Page, http://www.aloj.us.es/notas_tecnicas/La_Corrosion_en_la_Industria.pdf (Accesado 14 Julio del 2012).
- [2]. Aguilar E., Rigal A. Evaluación de pinturas anticorrosivas de nanocompuestos a base de resinas epóxicas y nanoarcillas, Tesis en Ingeniería Mecánica, Universidad de Quito, Guayaquil-Ecuador, **2006**.
- [3]. Becheri A., Durr M., Lo Nostro P., Baglioni P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *J. Nanopart Res.* **2008**, 10, 679–689.
- [4]. Martinello B., Rodrigues L., Michael A. Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso SOL-GEL. *Qualicer'12*, **2009**, 1,1-9.
- [5]. Yadav A., Prasad V., Kathe A.A., Raj S., Yadav D.; Sundaramoorthy C., Vigneshwaran N. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Mater. Sci.* **2006**, 29,641–645.
- [6]. Pérez J.A., Gallego J.L., Roman W.S., Riascos H. Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO). *Scientia et Technica. Año XIV.* **2008**, 39, 1-15.
- [7]. Osama M., El Fekya,, Hassanb E.A., Fadelb S.M., Hassanb M.L. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV ageing. *Journal of Cultural Heritage.* **2014**, 15, 165-172.
- [8]. Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. Microemulsion mediated synthesis of Zinc-oxide Nanoparticles for Varistor Studies. *Mat. Res.Bull.* **1993**, 28, 1303-1310.
- [9]. Omri K., Najeh I., Dhahri R., El Ghoul J., El Mir L. Effects of temperature on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Microelectronic Engineering.* **2014**, 128, 53–58.
- [10]. Wang L., Muhammed M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2871-2878.
- [11]. Davood R. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy.* **2013**, 50, 932-937.

- [12]. Amrut S.L., Satish J.S., Raghumani S.N., Ahn J.S., Ramchandra B.P. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*. **2013**, 24, 331–335.
- [13]. Saleh R., Djaja N.F. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**, 130, 581–590.
- [14]. Raliya R., Tarafdar J.C., Mahawar H., Rajesh K., Priya G., Mathur T., Kaul R.K., Kumar P., Kalia A., Gautam R., Singh S.K., Gehlot H.S. ZnO nanoparticles induced exopolysaccharide production by *B. subtilis* strain JCT1 for arid soil applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2014**, 65, 362–368.
- [15]. Maryanti E., Damayanti D., Gustian I., Salprima Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method in aqueous rinds extracts of *Sapindus rarak* DC. *Materials Letters*, **2014**, 118, 96–98.
- [16]. Rabieh S., Bagheri M., Heydari M., Badiei E. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles in ionic liquid [Bmim]Cl and their photocatalytic investigation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2014**, 26, 244–250.
- [17]. Alvarado R., Solera F., Vega J. Síntesis sonoquímica y evaluación de actividad antimicrobiana de nanopartículas de plata y de Óxido de Zinc. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. **2014**, 15, 134–148.
- [18]. Chakraborty S., Kumbhakar P. Effect of polyethylene glycol on the particle size and photoluminescence emissions characteristics of chemically synthesized ZnO nanoparticles. *Optics Communications*. **2014**, 318, 61–66.
- [19]. Ming Y., Wei H. Environmentally friendly synthetic route to the monodispersed ZnO nanoparticles on large-scale. *Materials Letters*. **2014**, 132, 389–392.
- [20]. Chico B., López A., Lobo M.A., De La Fuente D., Castaño J.G., López F.A., Morcillo M. Degradación atmosférica de un recubrimiento de pintura intumescente. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*. **2004**, 43, 216–219.
- [21]. Li J.H., Hong R.Y., Li M.Y., Li H.Z., Zheng Y., Ding J. Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*. **2009**, 64, 504–509.

- [22]. Ramezanzadeh B., Attar M.M., Farzam M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*. **2011**, 72, 410–422.
- [23]. Ramezanzadeh B., Attar M.M. Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. **2011**, 130, 1208–1219.
- [24]. Ramezanzadeh B., Attar M.M. Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. **2011**, 71, 314–328.
- [25]. Jayashree S., Krishna K.P., Kavyashree S. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*. **2012**, 97, 592–596.
- [26]. Bensebaa F. Wet Production. Chapter 3, Methods Interface Science and Technology. **2013**, 19, 85–146.
- [27]. Gleiter H. Nanocrystalline Materials. *Prog. Mater. Sci.* **1989**, 33, 223–315.
- [28]. De Castro C.L y Mitchell B.S. Nanoparticles from mechanical attrition, chapter 1; Synthesis, Functionalization and Surface treatment of nanoparticles. New Orland, Louisiana, USA, **2002**, 1–15.
- [29]. Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechano-synthesis of nanocomposites. *J. Nanopart Res.* **2003**, 5, 439–453.
- [30]. Ulich G.D. Flame synthesis of fine particles. *Eng. News* 6, **1984**, 22–29.
- [31]. Patil K.C., Aruna S.T. Combustions synthesis. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 158–165.
- [32]. Choy K.L. Chemical vapor deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* **2003**, 48, 57–170.
- [33]. Bensebaa F. Wet Production Methods, Chapter 2, Methods Interface Science and Technology, **2013**, 19, 85–146.
- [34]. Mastai Y. The Chemistry of Nanomaterials. Wiley-VCH, Weiheim, 2004, 113–169.
- [35]. Shah P.S., Hanrath T., Johnston K.P., Korgel B.A. Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids. *J. Phys. Chem B*, **2004**, 108, 9574–9587.

- [36]. Byrappa K., Ohara S., Adschiri T. Nanoparticles synthesis using supercritical fluids – towards biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, 60, 299–327.
- [37]. Lee J.Y., Song C.H., Kim J.I., Kim J.H. Preparation of aromatic polycarbonate nanoparticles using supercritical carbon dioxide. *J. Nanopart. Res.* **2002**, 2 53–59.
- [38]. Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale*. **2010**, 2, 1358–1374.
- [39]. Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn T., Vogel W. Size selective electrochemical preparation of surfactant stabilized Pd- Ni and Pt/Pd colloids. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1084–1094.
- [40]. Landfester K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annu. Rev. Phys. Res.* **2006**, 36, 231–279.
- [41]. De Jong K.P. Synthesis of solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH. **(2009)**.
- [42]. Zanella R., Giorgio S., Henry C., Louis C. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B.* **2002**, 106, 7634-7642.
- [43]. Zanella R., Delannoy L., Louis C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption. *Applied Catalysis A.* **2005**, 291, 62-72.
- [44]. Dahl A., Maddux B.L., Hutchison S.E. Toward Greener Nanosynthesis. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2228–2269.
- [45]. R Jenkis., R Snyder. Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley and sons, Inc., USA, **1996**, 58.
- [46]. Kaszuba M., McKnight D., Connah M.; McNeil F., Nobbmann U. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. *Journal of nanoparticle Research.* **2008**, 10, 823-829.
- [47]. Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of Nanoparticle Research.* **2000**, 2, 123–131.
- [48]. Leyva A.G., “Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición”. Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física, Universidad Nacional de General San Martín, San Martín- Argentina **(2007)**

- [49]. Catedra Unadista, Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Home Page,. http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe2%20de%20agosto/leccin_8_instrumentacin_fuentes_y_detectores.html. **(Accesado Enero del 2016).**
- [50]. Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental, Organización panamericana de la salud, Home Page, <http://www.bvsde.paho.org/texcom/cd045364/MCEcap3.pdf>. **(Accesado Enero del 2016).**
- [51]. Rajendran M.; Mallick A.K., Bhattacharya A.K. Structure and oxygen stoichiometry of phases in La-Pr-O system. *Materials Science and Engineering: B*. **1998**, 52, 162-168.
- [52]. Lin Z. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys: Condens. Matter*. **2004**, 16, 829-858.
- [53]. Mallikan A.N., Ramachandra A., Reddy K., SowriBabu K.,Reddy V. Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. **2014**, 40, 12171–12177.
- [54]. Resumen y detalles: GreenFacts, Facts on Health and the Environment, Home Page <http://copublications.greenfacts.org/es/oxidodezinc/> **(Accesado Febrero del 2016).**
- [55]. Fontecha F. Estudio de la eficacia bactericida y bacteriológica de productos químicos embebidos en materiales. Tesis Doctoral en ciencia de los alimentos. Universidad Autónoma de Barcelona- España. **2014**
- [56]. <http://www.pinturaskolmer.es/> **(Accesado Febrero del 2016).**
- [57]. Iraj K., Azar S., Mansoor F. Synthesis of ZnO nanoparticles and flower-like nanostructures using nonsono and sono electrooxidation methods. *Materials Letters*, **2013**, 92, 29–32.
- [58]. Tashkhourian J.; Hemmateenejad B.; Beigizadeh H.; Hosseini M y Razmi Z. ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified carbón paste electrode for determination of naproxen using electrochemical techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2014**, 714-715:103–108.
- [59]. Mohammed M-R.; Sher B-K.; Hadi M-M.; Abdullah M-A.; Khalid A-A.; Malik A-R, Anish K.; Aftab P-K y Abdullah H-Q. Low dimensional Ni-ZnO nanoparticles as marker of toxic lead ions for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20, 1071–1078.

- [60]. Manzoa S., Miglietta M.L., Rametta G., Buonob S., Di Francia G. Toxic effects of ZnO nanoparticles towards marine algae *Dunaliella tertiolecta*. Science of the Total Environment. **2013**, 445–446, 371–376.
- [61]. Wei B., Zhiyong Z., Wenjing T., Xiao H., Yuhui M., Yuliang Z., Zhifang C. Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism. J Nanopart Res. **2010**, 12, 1645–1654.
- [62]. Ki J.L.; Haekwan O.; Minuk J.; Keekeun L., Sang S.Y. An ultraviolet sensor using spin-coated ZnO nanoparticles based on surface acoustic waves. Microelectronic Engineering. **2013**, 111, 105–109.
- [63]. Sushil K.K.; Randeep L.; Mehta S.K., Ahmad U. Photocatalytic degradation of Alizarin Red S using simply synthesized ZnO nanoparticles. Materials Letters. **2013**, 106, 385–389.
- [64]. Burcin A.C.; Leyla B.; Önder T , Numan H. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverses micelle cores for UVprotective, self-cleaning and antibacterial textile applications. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. **2012**, 414, 132– 139.
- [65]. Rosari S., Nadia F.D. UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles. Superlattices and Microstructures. **2014**, 74, 217–233.
- [66]. Tolosa J.O., Ortiz C.A. Caracterización de películas delgadas mediante difractor, Revista de Física, No. 48E, **2014**
- [67]. Egeland G.W.; Valdez J.A.; Maloy S.A.; McClellan K.J., Sickafus G.M. Heavy-ion irradiation defect accumulation in ZrN characterized by TEM, GIXRD, nanoindentation, and helium desorption Bond. Journal of Nuclear Materials. **2013**, 435, 77–87.
- [68]. Yuanfeng C.; Yuguan P.; Jiyue X., Guizhen S. Surficial phase-identification and structural profiles from weathered natural pyrites: A grazing-incidence X-ray diffraction study. Applied Surface Science. **2009**, 255, 4066–4073.
- [69]. Gilles R.; Rémi L., Leroy F. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. Surface Science Reports. **2009**, 64: 255-380.
- [70]. Tuilier M.H.; Pac1 M.J.; Anokhin D.V.; Ivanov D.A.; Rousselot C., Thiaudière D. Nano-structured titanium and aluminium nitride coatings: study by grazing incidence X-

ray diffraction and anomalous X-ray absorption and diffraction. *Thin Solid Films*. **2012**, 1, 1-12.

[71]. Mostafaei A., Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline –ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic Coatings*. **2014**, 77, 146– 159.

[72]. Hongwei S.; Fuchun L.; Enhou H, Yinghua W. Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating. *J. Mater. Sci. Technol*. **2007**, 23, 551-558.

[73]. Özgür Ü., Alivov Y.I, Liu C., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. **2005**, 98, 1.

[74]. Biblioteca, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá-Colombia, Home Page, www.javeriana.edu.co (**Accesado Marzo del 2016**).

[75]. Revista electrónica, Oasis Scientific, Inc, Estados Unidos, Home Page, www.oasisscientific.com (**Accesado Marzo del 2016**).

[76]. Li H., Zhang Y., Pan X., Zhang H., Wang T., Xie E. Effects of In and Mg doping on properties of ZnO nanoparticles by flame spray synthesis. *Journal of nanoparticles research*. **2009**, 11, 917-921.

[77]. Protosova L.N., Rebrov E.V., Choy K.L., Pung S.Y., Engels V. ZnO based nanowires grown by chemical vapour deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols. *Catalysis Science and Technology*. **2011**, 1, 768-777.

[78]. Adschiri T., Kanazawa K., Arai K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water. *Journal of the American ceramics society*. **1992**, 75, 1019-1022.

[79]. Penner R.M. Mesoscopic metal particles and wires by electrodeposition. *The journal of chemistry*. **2002**, 106, 3339-3353.

[87]. Chakradhar R., Kumar V. Water repellent coatings prepared by modification of ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A*. **2012** , 94, 352– 356

[81]. Wu C., Qiao X., Chen J., Wang H., Tan F., Li S. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. *Materials Letters*. **2006**, 601828–1832.

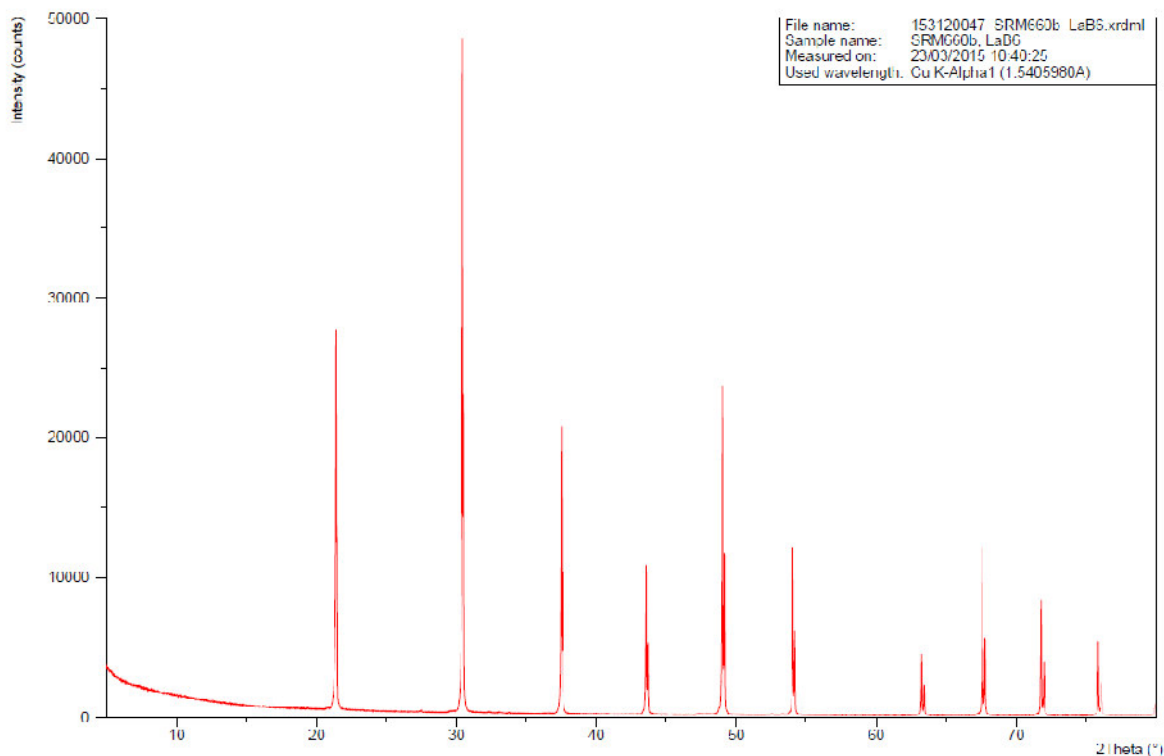
[82]. Vaezi M.R., Sadrnezhad S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solothermal processing. *Materials and Design*. **2007**, 28, 515–519.

[83]. Micali N., Mallamace F., Castriano M., Romeo A., Scolaro M. Separation of Scattering and Absorption Contributions in UV/Visible Spectra of Resonant Systems. *Anal. Chem*. **2001**, 73, 4958-4963

- [84]. Richardson J.J., Lange F.F. Controlling low temperatura aqueous síntesis of ZnO. Thermodynamic Analysis. Cystal growth and desing. **2009**, 6, 2570-2575.
- [85]. Huegues J.T., Navrotsky A. Enthalpy of formation of zinc acetate dehydrate. J. Chem. Thermodynamics. **2011**, 43, 980-982.
- [86]. Iskandar F. Nanoparticles processing for optical applications – A review. Advanced Powder Technology, **2009**, 20, 283-292.

IX. ANEXOS

ANEXO 1. Difractograma de Rayos X del estándar LaB₆



ANEXO 2. Reporte de resultados de Rayos X de las NPs- ZnO

Cálculos realizados con el programa X'Pert HighScore Plus v4 de Panalytical

Referencias:

P. SCHERRER, Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, (1918), **2**, 96 - 100.

J.L. Langford and A.J.C. WILSON, Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Appl. Cryst.* (1978), **11**, 102 - 113.

H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (1974), 661 pages.

The SCHERRER formula:

$$\text{Crystallite size (average)} = k \cdot \lambda / (B_{\text{size}} \cos \vartheta)$$

$$B(\text{size}) = B_{\text{obs.}} - B_{\text{std.}}$$

Anodo= Cu
 Ka1= 1.540598 Å
 Ka2= 1.544426 Å
 relación I Ka2/Ka1= 0.5
 Factor de forma K= 0.9

cálculo basado en Ka1

Muestra	B obs. [°2θ]	B std. [°2θ]	Peak pos. [°2θ]	B struct. [°2θ]	Crystallite size [Å]
1531200470101	0.184	0.058	31.749	0.126	655
1531200470201	0.256	0.058	31.734	0.198	417
1531200470301	0.251	0.058	31.736	0.193	428
1531200470401	0.160	0.058	31.768	0.102	810
1531200470101	0.183	0.052	36.232	0.131	638
1531200470201	0.255	0.052	36.225	0.203	412
1531200470301	0.266	0.052	36.216	0.214	391
1531200470401	0.168	0.052	36.254	0.116	721

Estándar: NIST SRM660b, LaB₆, picos a 30.42° y 37.48°

ANEXO 3. Hoja Técnica del Esmalte Sintético Maestro (Anypsa)



ESMALTE SINTÉTICO MAESTRO

1. DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO

PRODUCTO

Producto a base de resina alquídica de fácil aplicación, libre de plomo.

TIPO

Alquídico

USOS Y RECOMENDACIONES

Para interiores y exteriores, sobre superficies de metal, madera, mantenimiento de maquinarias, muebles, yeso, concreto, que se deseen recubrir con un acabado brillante.

COLORES

Según carta de colores

37: colores incluye blanco y negro

04: colores acento

ACABADO

Brillante

2. PARÁMETROS DE MEDICIÓN

SÓLIDOS POR PESO %

Blanco, colores y acento: 24 – 36

VISCOSIDAD

1200 – 1600 Cps a 25°C, al momento de envasado.

DENSIDAD (Kg./Gln)

Blanco, colores y acento: 3.25 – 3.65

3. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES

GENERAL

Esmalte sintético de alto brillo, proporciona buen nivelado, buena brochabilidad dejando un acabado de alta durabilidad, brillante, terso con buena adherencia.

4. DATOS DE APLICACIÓN

PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La superficie por pintar debe estar seca, libre de polvo, grasa, óxido, pintura mal adherida y todo tipo de contaminantes.

En el caso de sustratos de cemento nuevo debe dejar curar la superficie un mínimo de 45 días y un 12% máximo de humedad antes de aplicar la capa base y el recubrimiento, así como asegurarse que el muro a recubrir no presente problemas de salitre y humedad, en caso contrario tomar las medidas necesarias para eliminarlas.



RECONOCIMIENTO INTERNACIONAL

Certificado PE12/174953
ISO 9001:2008

Business Factory General de pinturas, resinas, lacas y esmaltes en general

CAPA BASE

De acuerdo al tipo de superficie a recubrir:

Superficies ferrosas: se recomienda tratarlas con Anticorrosivo estándar Anypsa ó Base Zincromato maestro previo a la aplicación del esmalte.

Muro de concreto, yeso: se recomienda tratar con Imprimante superior Anypsa ó HTP imprimante.

Superficie de maderas: Pueden sellarse con una mano de Esmalte sintético maestro.

Superficies galvanizadas y aluminio: Se recomienda utilizar Wash primer.

Recomendación: Los colores acento se utilizan solo para matizados, si se desee aplicar directamente se aplicará fondo blanco previo al color de acabado.

Nota: En cualquier caso se deberá usar de acuerdo a las instrucciones dadas para cada caso.

DILUCIÓN

Para aplicación con soplete: diluir máximo 20-25% con Maestro Thinner Acrílico automotriz Reforzado AC - 330

Para aplicación con Brocha: diluir máximo 5-10 % con Maestro Thinner Acrílico automotriz Reforzado AC - 330

Nota: Homogenizar completamente la mezcla del producto y solvente antes de aplicar.

MÉTODO DE APLICACIÓN

Se puede aplicar con brocha, soplete.

PRECAUCIONES AL APLICAR

No aplique en condiciones de alta humedad o de lluvia inminente en exteriores.

No mezcle este producto con pinturas de otro tipo o marca.

Tiempo de secado

Tacto : 4 - 6 horas

Duro : 24 horas

Repintado: 12 horas

Nota: Depende de las condiciones ambientales de temperatura y humedad.

ESMALTE SINTÉTICO MAESTRO

Esesor recomendado de película húmeda por capa
3 - 4 mils

Esesor recomendado de película seca por capa
1.5 - 2 mils

Rendimiento teórico
35 m² / Gln

Los cálculos de rendimiento no incluyen pérdidas por variación del espesor, mezclas inadecuadas, aplicación inadecuada, irregularidades de la superficie o porosidad.

Limpeza del equipo

Utilice Maestro Thinner Acrílico automotriz Reforzado AC-330

5. MANEJO DEL PRODUCTO

INFLAMABILIDAD

Material inflamable a 34°C.

ALMACENAMIENTO

Se garantiza buena estabilidad en almacenamiento por 12 meses, si se almacenan bajo techo en lugares frescos y secos, después de su uso manténgase bien cerrado y fuera del alcance de los niños.

Cuidados especiales

Aplicarse en lugares ventilados, utilice los equipos de seguridad como: Guantes, Máscara, Lentes, Ropa adecuada.

6. LIMITACIONES DEL PRODUCTO

No se recomienda para usos marinos, condiciones severas de resistencia mecánica, superficies directas con base solvente.

7. PRESENTACIÓN DEL ENVASE

Envases de Hojalata de 1 Gln (3.785 Litros), 1/2 Gln, 1/4 Gln, 1/8 Gln, 1/32 Gln y Cilindro de 33 Glns.

8. IMPORTANTE

ADVERTENCIA LEGAL

Todos los datos, información y diseño contenidos en este documento bajo ninguna circunstancia podrán ser alterados. La contra versión a esta advertencia constituirá delito(s) severamente sancionado(s) por las leyes vigentes.